

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 1. Dezember 1933

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

Seite

E. BERL und F. W. ALTHOFF-Darmstadt: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. VI. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Schwefelsäurebildung mit Stickoxyden als Sauerstoffüberträger. Mit 5 Figuren im Text. (10. September 1933.) . . . . .	225
F. FEIGL und P. KRUMHOLZ-Wien: Über Salze des Eisencarbonylwassers. Mit einer Figur im Text. (12. August 1933.) . . . . .	242
SATYA PRAKASH-Allahabad (Indien): Herstellung und Eigenschaften von Gallerten der Zirkonsulfosalicylsäure. Mit einer Figur im Text. (2. September 1933.) . . . . .	249
L. v. ZOMBORY und L. POLLÁK-Budapest: Über die Bestimmung der Quecksilber(1)- bzw. Bromid- und Chloridionen. (18. September 1933.) . . . . .	255
A. KURTENACKER und ELISABETH FÜRSTENAU-Brünn: Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. III. Mitteilung. Gesetzmäßigkeiten bei der Ausfällung von Arsen- oder Antimonsulfid. Mit 2 Figuren im Text. (20. April 1933.) . . . . .	257
KARL GLEU-Jena: Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der „verkehrten Welt“ bei induzierten Reaktionen. (17. Oktober 1933.) . . . . .	271
P. PFEIFFER und FR. TAPPERMANN-Bonn: Dipyridyl- und phenanthrolinhaltige Komplexsalze zweiwertiger Metalle. (11. Oktober 1933) . . . . .	273
ROBERT SCHWARZ und PAUL ROYEN-Frankfurt a. M.: Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung. III. (10. Oktober 1933.) . . . . .	288
PAUL ROYEN und ROBERT SCHWARZ-Frankfurt a. M.: Beiträge zur Chemie des Germaniums. 14. Mitteilung. Die Eigenschaften des Polygermens $(\text{GeH}_2)_x$ . (10. Oktober 1933.) . . . . .	295
GERHART JANDER und HANS WITZMANN-Göttingen: Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. 21. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolymolybdänsäuren, insbesondere die Phosphor-Molybdänsäuren. Mit 2 Figuren im Text. (28. September 1933.) . . . . .	310
WILLY LANGE-Berlin: Das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ und seine Beeinflussung durch starke Säuren. Mit 3 Figuren im Text. (1. Oktober 1933.) . . . . .	321
K. HILD und G. TRÖMEL-Düsseldorf: Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand. (12. Oktober 1933.) . . . . .	333
WALTER BAUKLOH und OSKAR KLÖCKL-Berlin: Beitrag zur direkten Zementitbestimmung im Eisen. Mit 12 Figuren im Text. (8. Oktober 1933.) . . . . .	345
R. SCHOLDER und H. WEBER-Halle a. S.: Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. II. Über Zinkate. (17. Oktober 1933.) . . . . .	355
E. WILKE-DÖRFURT und TH. GUNZERT-Stuttgart: Über neue Salze der Perrheniumsäure. (17. Oktober 1933.) . . . . .	369
W. N. IPATIEFF und CARL FREITAG-Chicago, U.S.A. und Berlin: Die Oxydation von Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen. (12. Oktober 1933.) . . . . .	388
H. HEINRICH FRANCK und HELENE BANK-Berlin-Charlottenburg: Zur Chemie des Kalkstickstoffs. IV. Die Azotierungsgleichgewichte der Erdalkalicarbonate mit Ammoniak und der Erdalkalioxyde mit Blausäure. Mit 2 Figuren im Text. (9. September 1933.) . . . . .	415



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 215, Heft 3—4

1. Dezember 1933

Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. VI.

## Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Schwefelsäurebildung mit Stickoxyden als Sauerstoffüberträger

Von E. BERL und F. W. ALTHOFF<sup>1)</sup>

Mit 5 Figuren im Text

Das erste Patent, welches die Anwendung von erhöhtem Druck bei der Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren schützte, ist im Jahre 1884 erteilt worden.<sup>2)</sup> Die erste wissenschaftliche Arbeit über diesen Gegenstand wurde im Jahre 1920 veröffentlicht. Es ist dies eine kurze Notiz von Pozzi-Escot<sup>3)</sup> in „Chimie et Industrie“, der bei einer Erhöhung des Betriebsdruckes auf 2,6 Atm. das ungefähr Vierfache der Schwefelsäureausbeute bei Atmosphärendruck erhielt. Über den prozentualen Schwefeldioxydumsatz und den Stickoxydverlust bei diesem Versuch sind aber keine Angaben gemacht.

BRINER und ROSSIGNOL<sup>4)</sup> studierten bei Atmosphärendruck den Einfluß der Konzentrationserhöhung der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung und fanden, daß bei proportionaler Erhöhung der Konzentrationen der reagierenden Gase sich die Reaktionszeiten für gleichen prozentualen Schwefeldioxydumsatz umgekehrt wie die Quadrate der Gesamtkonzentration verhalten. Sie schlossen daraus, daß die Raumausbeute dem Quadrate des angewandten Betriebsdruckes proportional ist. Ihre Kontrollversuche bei vermindertem Druck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre bestätigen diese Annahme. Die Stickoxydverluste bei den Versuchen mit erhöhten Konzentrationen waren natürlich gewaltig, da nur die Partialdrucke erhöht worden waren, nicht aber der Gesamtdruck.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation des einen von uns.

<sup>2)</sup> E.P. 3086 (1884); weitere Patente über diesen Gegenstand: E.P. 14441 (1886), Austr.P. 11475 (1928); aber auch: D.R.P. 140825 (1903), D.R.P. 217036 (1908), D.R.P. 411637 (1921) und 429779 (1926).

<sup>3)</sup> POZZI-ESCOT, Chimie et Industrie 4 (1920), 645.

<sup>4)</sup> E. BRINER u. M. ROSSIGNOL, Helv. chim. Acta 6 (1923), 647.

Die Schwierigkeiten, die bei Anwendung höherer Drucke auftreten, sind hauptsächlich experimenteller Art, da die Apparatur sowohl dem erhöhten Druck, als auch dem chemischen Angriff von Schwefel- und Salpetersäure, von schwefliger Säure, von Stickoxyden und Wasserdampf widerstehen muß; auch ist die Messung und Analyse der unter erhöhtem Druck stehenden Gase erforderlich. Da ein unter normalen Bedingungen verhältnismäßig langsam verlaufender katalytischer Vorgang in einem heterogenen System „gasförmig-flüssig“ zu untersuchen ist, muß zur Erzielung analytisch gut faßbarer Ergebnisse eine ständige, innige Durchmischung der beiden Phasen angestrebt werden.

Das Prinzip der Arbeitsweise ist folgendes: Ein hochkomprimiertes Luft-Stickstoffgemisch wird auf den gewünschten Betriebsdruck reduziert und auf zwei verschiedenen Wegen einer Reaktionskammer zugeführt, derart, daß nach Messung der Strömungsgeschwindigkeiten der Gasstrom *I* ein Gefäß mit Wasser von bestimmter Temperatur passiert und sich dabei mit Wasserdampf belädt, während der Gasstrom *II* durch ein solches mit flüssigem Schwefeldioxyd von konstanter Temperatur geführt wird und hiervon eine bestimmte Menge aufnimmt; erst kurz vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß werden die beiden Gasströme vereinigt. Die Zusammensetzung des Luft-Stickstoffgemisches, die Temperaturen der beiden Sättigungsgefäße, der Betriebsdruck und das Verhältnis der beiden Gasströme zueinander werden mit Hilfe von Nomogrammen so aufeinander abgestimmt, daß entsprechend seinem Schwefeldioxyd-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt ein Röstgas resultiert, wie es den Abröstofen wirklich verläßt, dies jedoch ohne den sonst stets mehr oder weniger vorhandenen Anteil an Schwefeltrioxyd, aber schon beladen mit der zur Bildung der Schwefelsäure erforderlichen Wassermenge, die in der Schwefelsäurefabrik den Kammern bekanntlich gesondert zugeführt wird. In dem Reaktionsgefäß befindet sich als Sauerstoffüberträger eine bestimmte Menge einer genau definierten Nitrose. Durch intensives Schütteln des auf einer kräftigen Schüttelmaschine montierten Reaktionsgefäßes werden die flüssige und die gasförmige Phase in ständige, innige Berührung gebracht. Beim Verlassen des Reaktionsgefäßes wird das Gas entspannt. Es gelangt dann in die Vorlagen und über einen Abgasströmungsmesser ins Freie. Die Einstellung der Gasströme *I* und *II* im richtigen Verhältnis erfolgt auf Grund der Analyse der Schwefeldioxydaufnahme von Gasstrom *II*. Am Ende des Versuchs wird nach der Entspannung das Reaktions-



gefäß evakuiert, um so das in der Nitrose gelöste Schwefeldioxyd möglichst rasch zu entfernen.

Diese Art der Versuchsanordnung ist allerdings mit dem grundsätzlichen Mangel behaftet, daß die Konzentration des Katalysators (wirksame Stickstoff-Sauerstoffverbindungen), der während des Versuches nicht ergänzt wird, ständig abnimmt. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wurde dies berücksichtigt. Man hätte der Abnahme des Katalysators an Stickstoffverbindungen dadurch abhelfen können, daß man den ursprünglichen Gasstrom statt in zwei, in drei Gasströme unterteilt und den dritten etwa durch ein Gefäß mit Stickstofftetroxyd geführt hätte. Diese Art der Ergänzung des Verlustes an Stickstoffverbindungen hätte aber die schon erheblichen apparativen Schwierigkeiten nur noch vermehrt, ohne den tatsächlichen Verhältnissen in der Bleikammer gerecht zu werden.

Die Fig. 1 zeigt eine halbschematische Darstellung der gesamten Apparatur.<sup>1)</sup>

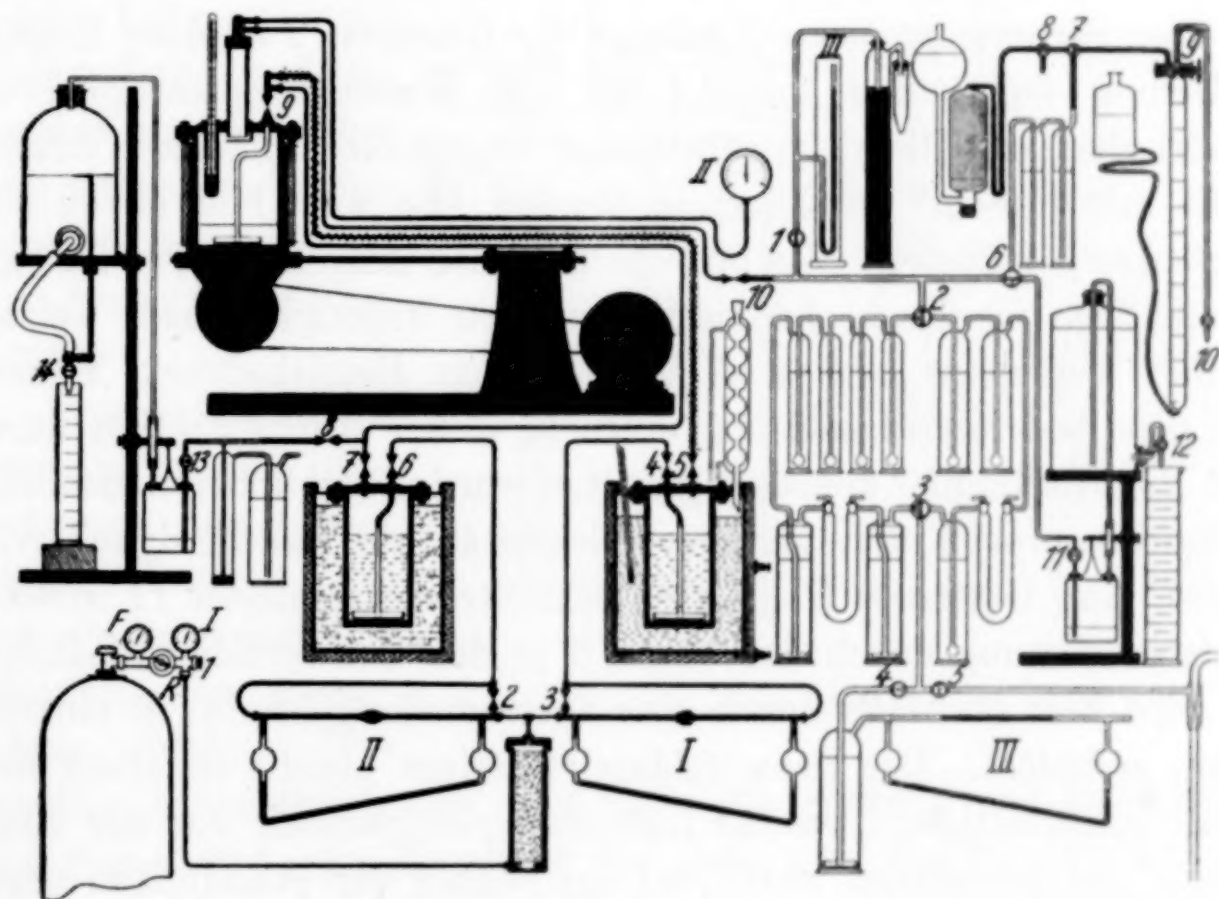


Fig. 1

In einer Stahlflasche von 40 Liter Inhalt befindet sich das Luft-Stickstoffgemisch (12,4 Vol.-% Sauerstoff), komprimiert auf etwa 100 Atü. Mit dem Ventil der Stahlflasche verschraubt ist ein Druckminderungsventil *R* mit einem Manometer 1, welches den Druck

<sup>1)</sup> Große Apparateile sind im Verhältnis kleiner, kleine größer dargestellt.

im Anfang der Apparatur anzeigt. Mit dem Reduzierventil kombiniert ist das Ventil 1, das gestattet, die Apparatur schnell gegen die Stahlflasche abzuschließen, und das ferner bei geringer Öffnung verhindert, daß beim Einstellen des Reduzierventils auf den gewünschten Betriebsdruck in der Apparatur stärkere Druckdifferenzen und dadurch plötzlich erhebliche Strömungsgeschwindigkeiten auftreten. Von Ventil 1 führt eine Kupferrohrleitung zu einem mit Watte gefüllten Staubfänger (zum Schutze der Strömungsmesser). Hinter diesem teilt sich der Gasstrom und gelangt in die Strömungsmesser *I* und *II*, die nach dem Prinzip der Staurandmesser gebaut sind. Jeder der Strömungsmesser ist über das Ventil 2 bzw. 3 mit einer Umgehungsleitung versehen (in Fig. 1 vereinfacht gezeichnet), die beim Füllen der Apparatur auf Betriebsdruck, und bei anderen Gelegenheiten, bei denen stärkere Strömungsgeschwindigkeiten auftreten können, die Düse und das Differentialmanometer entlastet. Als Differentialmanometer dienen starkwandige Glasrohre mit aufgekitteten Libellen, die das Einnivellieren erleichtern.

Vom Strömungsmesser *I* gelangt der Gasstrom *I* in einer Kupferrohrleitung durch das Ventil 4 in den Wasserdampfsättiger, ein zylindrisches, mit Bleiblech gefüttertes Eisengefäß (0,22 Liter Inhalt), gefüllt mit 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser. Er wird hier durch eine Brause aus gefrittetem Glas in feine Bläschen aufgelöst. Der Sättiger befindet sich in einem elektrisch geheizten Flüssigkeitsbad, welches bei den Versuchen von 1—7 Atmosphären Betriebsdruck Wasser, bzw. eine Natriumnitratlösung enthielt, deren Konzentration durch einen Rückflußkühler konstant gehalten wurde. Bei höheren Betriebsdrucken wurde Öl von geringer Viskosität als Badflüssigkeit verwendet. Der Gasstrom *II* gelangt vom Strömungsmesser *II* in einer Kupferrohrleitung durch das Ventil 6 in den Schwefeldioxydsättiger und wird hier ebenfalls durch eine Gasverteilungsbrause in einzelne Blasen aufgelöst. Der Schwefeldioxydsättiger gleicht in allem dem Wasserdampfsättiger. Da das Luft-Stickstoffgemisch vor der Kompression gut getrocknet wurde, ist ein Schutz der Wandungen gegen chemischen Angriff nicht erforderlich. Der Sättiger befindet sich in einem mit kleingestoßenem Eis und Wasser beschickten Kältebad. Die Vereinigung der beiden Gasströme erfolgt in einem mit dem Ventil 9 des Reaktionsgefäßes verschraubten, besonders kurzen und stabilen Verbindungsstück, so daß der Weg, den Schwefeldioxyd und Wasserdampf gemeinsam haben, sehr kurz und damit die Möglichkeit des chemischen Angriffs auf einen kleinen Raum beschränkt ist. Die



Zuleitungen von den Sättigern zum Reaktionsgefäß sind aus Stahlrohr und wurden nahe der Einspannstelle am Sockel der Schüttelmaschine als Schraubenfedern ausgebildet, so daß sie spielend den schnellen Bewegungen des Reaktionsgefäßes folgen können und das Material nur wenig beanspruchen.

Das Reaktionsgefäß (Fig. 2) ist auf seiner gesamten Innenfläche homogen verbleit. Der durch Flansch mit 6 Schrauben aufgesetzte und mit einer Bleidichtung versehene Deckel trägt außer Einlaßventil 9 mit dem bis fast zum Boden reichenden Gaseintrittsrohr noch einen Stutzen für das Thermometer, und als eine Art Dom ein 10 mm liches, 150 mm langes Abgasrohr, welches verhindert, daß bei dem intensiven Schütteln Säuretröpfchen vom Abgas mitgeführt werden.

Aus dem gleichen Grund wurde die Bleidichtung mit einer Zunge versehen, die sich als Prallblech der Mündung des Abgasrohres vorlegt. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist das Ventil 10, welches zur Entspannung des Gases und zur Regelung des gesamten Gasdurchsatzes dient, und das Manometer II, welches den Druck im Reaktionsgefäß anzeigt, von diesem entfernt am Sockel der Schüttelmaschine angebracht worden, da bei einer Schwingungszahl von 280/Min. weder ein Ventil zu bedienen, noch ein Manometer richtig abzulesen ist. Die Rohrleitung zum Manometer II ist zum Schutze des Instrumentes gegen aggressive Gase mit Paraffinöl gefüllt.

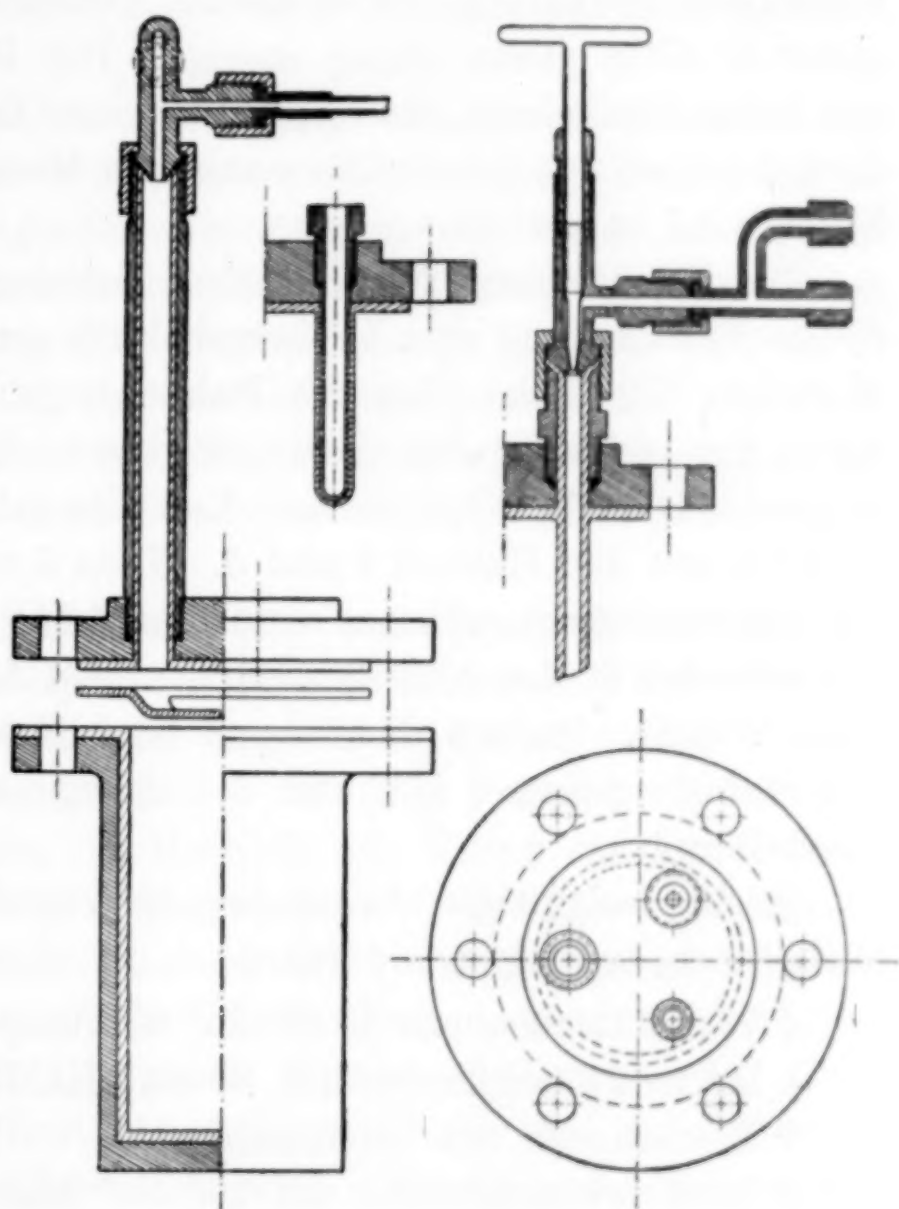


Fig. 2

Nach der Entspannung im Ventil 10 tritt das Abgas in die aus Glas gefertigte analytische Apparatur über. Von der Hauptleitung zweigt eine durch den Hahn 1 verschließbare Nebenleitung ab, die zu dem Quecksilbermanometer *III* und zu einer mit Quecksilber gefüllten Sicherheitsflasche führt. Das Quecksilbermanometer gibt den durch die vorgeschalteten Waschflaschen bedingten Überdruck an und ist deshalb bei den Versuchen mit Atmosphärendruck von besonderer Bedeutung, da in diesem Druckbereich das Federmanometer *II* nicht genau genug anzeigt. Der Hahn 1 ist erforderlich, um beim Evakuieren der Apparatur am Ende des Versuchs das Zurücksteigen des Quecksilbers aus dem Manometer und der Sicherheitsflasche zu verhüten.

Die Hauptleitung führt zu dem Dreiwegehahn 2, während eine zweite Nebenleitung zum Dreiwegehahn 6, zur laufenden Gasanalyse abzweigt. Der linke Weg des Hahnes 2 geht zu den Versuchsvorlagen, der rechte zu den Absaugevorlagen; im Dreiwegehahn 3 vereinigen sich beide Wege wieder. Von hier gelangt das Gas zu einem T-Stück mit den Hähnen 4 und 5. Hahn 5 vermittelt den Anschluß zur Vakuumleitung, während von Hahn 4 das Gas über eine Intensivwaschflasche in den Abgasströmungsmesser *III* tritt und die Apparatur verläßt. Hahn 4 dient dazu, beim Evakuieren der Apparatur den Strömungsmesser *III* und die dazugehörige Waschflasche abzuschalten.

In der endgültigen Anordnung besteht die Versuchsvorlage der Reihe nach aus folgenden Teilen:

- 4 Waschflaschen mit je 50 cm<sup>3</sup> Kalilauge 12%ig,
- 1 Intensivwaschflasche mit 80 cm<sup>3</sup> Kalilauge 15%ig,
- 1 Trockenrohr mit Calciumchlorid,
- 1 Intensivwaschflasche mit 100 cm<sup>3</sup> Mischsäure.<sup>1)</sup>

Die Absaugevorlage ist wie folgt zusammengesetzt:

- 2 Waschflaschen mit je 80 cm<sup>3</sup> Kalilauge 15%ig,
- 1 Trockenrohr mit Calciumchlorid,
- 1 Waschflasche mit 80 cm<sup>3</sup> Mischsäure.

Die Trockenrohre verhindern, daß Wasser aus der alkalischen Vorlage in die Mischsäure gelangt; bei geschlossenen Hähnen dienen sie aber auch dazu, vor und nach der Benutzung die alkalische gegen die saure Vorlage abzuschließen, denn bei längerem Stehen zeigte

<sup>1)</sup> Vgl. BERL-LUNGE, Chem. techn. Untersuchungsmethoden 1931, Bd. I, S. 664; BERL u. WINNACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 124.



die Mischsäure das Bestreben, in die alkalischen Vorlagen zurückzusteigen.

Die dem Strömungsmesser *III* vorgeschaltete Intensivwaschflasche enthält Natronlauge zur Absorption der aus der Mischsäure mitgeführten Säuredämpfe.

In den alkalischen Vorlagen wurde die Stickstoffaufnahme nach DEVARDA, und die absorbierte Schwefeldioxydmenge durch Überführung des Sulfits in Sulfat und Fällung mit Bariumchlorid bestimmt.

Während die Versuchs- und Absaugevorlagen die Gesamtmenge der die Druckapparatur verlassenden Gase erfassen, dienen die im Dreiwegehahn 6 abzweigenden Apparaturen der Kontrolle des Abgases zu irgendeinem Zeitpunkt. Der eine Weg des Hahnes 6 führt zur Sauerstoffbestimmung (Fig. 1 rechts oben): Das Gas wird durch zwei Waschflaschen mit Lauge geschickt und gelangt über den Dreiwegehahn 7 und den Hahn 9 in die Gasbürette; die Absorption des Sauerstoffs erfolgt in einer mit Phosphorstangen gefüllten Absorptionspipette.

Der zweite Weg des Hahnes 6 führt zur Apparatur der Schwefeldioxydbestimmung im Abgas. Diese sei zusammen mit der Schwefeldioxydbestimmung im Frischgas besprochen, die an die im Ventil 8 abzweigende Leitung angeschlossen ist (Fig. 1 links). Bei beiden kommt eine Modifikation der Methode von REICH zur Anwendung; die Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Da das Gas unter einem gewissen Überdruck steht, konnte statt einer Aspirationsflasche eine sogenannte MARIOTTE'sche Flasche zur Anwendung kommen, die bei dem geringsten Überdruck Wasser ausfließen läßt. Beim Öffnen des Hahnes 12 fließt nur so lange Wasser aus, bis der Druck in der Flasche und im Absorptionsgefäß gleich dem der Atmosphäre ist. Der Apparatur zur Bestimmung des Schwefeldioxyds im Röstgas ist eine Sicherheitsflasche mit wenig Quecksilber vorgeschaltet, die bei entsprechendem Überdruck, z. B. bei geschlossenem Hahn 13, das Gas in eine mit Lauge beschickte Waschflasche treten läßt.

#### Beschreibung eines Versuches

Nachdem die Vorlagen beschickt worden sind und der Schwefeldioxydsättiger in sein Kältebad gebracht ist, wird der Wasserdampfsättiger aus einer Pipette mit 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versehen und mit geschlossenen Ventilen in das vorläufig noch kalte Heizbad eingesetzt. Die vorzulegende Menge Nitrose (50 bzw. 75 cm<sup>3</sup>) wird

mit einer Pipette in ein großes Wägegias gegeben, darin gewogen und in das Reaktionsgefäß umgefüllt. Das Glas mit dem anhaftenden Rest der Säure wird zurückgewogen. Das Reaktionsgefäß wird mit dem Deckel verschraubt, auf der Schüttelmaschine montiert und die Ventile 9 und 10 gut geschlossen. Nun werden die Strömungsmesser *I* und *II* in die Apparatur eingebaut und ausnivelliert, die Ventile 2 und 3 weit geöffnet, Ventil 8 geschlossen und dann sämtliche Rohrverbindungen hergestellt. Jetzt wird das Ventil *F* der Stahlflasche aufgedreht und bei schwach geöffnetem Ventil 1 das Druckminderungsventil *R* vorsichtig nur soweit eingeschaltet, daß das Manometer *I* eben einen sichtbaren Ausschlag gibt. Nun öffnet man nacheinander die Ventile 4, 5 und 9<sup>1)</sup> und steigert dann langsam den Druck in der Apparatur bis zu einer im voraus berechneten Höhe. Dieser provisorische Druck wird so gewählt, daß bei der späteren Temperaturerhöhung des Sättigers der nach dem Druckausgleich im Reaktionsgefäß resultierende Druck noch ein wenig unter dem erforderlichen Betriebsdruck bleibt, wobei für die Versuche mit erhöhter Kammertemperatur auch noch die hierdurch bedingte Druckerhöhung zu berücksichtigen ist.

Sobald Manometer *II* den gewünschten Druck anzeigt, werden die Ventile 4, 5 und 9 gut geschlossen und die Heizung des Wasserdampfsättigers eingeschaltet. Nun wird Ventil 6 des Schwefeldioxydsättigers langsam geöffnet und das Reduzierventil allmählich auf den gewünschten Betriebsdruck eingestellt, so daß die beiden Strömungsmesser und der Schwefeldioxydsättiger auf diesen Druck kommen; dann werden die Ventile 2 und 3 geschlossen und die Ventile 7 und 8 langsam geöffnet, bis der Strömungsmesser *II* die Strömungsgeschwindigkeit anzeigt, die für den Gasstrom *II* bei dem Versuch vorgesehen ist. Da der Hahn 13 der Schwefeldioxydbestimmungsapparatur geschlossen ist, geht das Gas durch die mit nur wenig Quecksilber gefüllte Sicherheitsflasche in die mit Lauge gefüllte Waschflasche, in der das Schwefeldioxyd absorbiert wird. Nachdem das Gas so eine zeitlang geströmt ist, so daß angenommen werden darf, daß sich hinsichtlich der Schwefeldioxydaufnahme im Sättiger ein Gleichgewicht eingestellt hat, beginnt man mit den Schwefeldioxydbestimmungen und wiederholt diese so oft, bis ein konstanter Wert erhalten wird.

<sup>1)</sup> Die Ventile werden in dieser Reihenfolge geöffnet, weil sich im Reaktionsgefäß häufig ein leichter Überdruck eingestellt hatte, der, wenn Ventil 9 zuerst geöffnet würde, ein Zurücksteigen der Nitrose zur Folge hätte.



Nach dem so gefundenen Schwefeldioxydgehalt von Gas *II* wird auf einem Nomogramm die Zahl abgelesen, welche angibt, wie sich die Gasmengen auf die Strömungsmesser *I* und *II* verteilen müssen, damit ein Gesamtgas mit dem für den Versuch gewünschten Dioxydgehalt resultiert. Gleichzeitig wird damit die Betriebstemperatur des Wasserdampfsättigers festgelegt.

Hat der Wasserdampfsättiger seine Betriebstemperatur erreicht, so wird auch die Heizung des Leitungsrohres zwischen Ventil 5 und 9 angestellt. Man achtet darauf, daß die Glashähne 1 und 4 geöffnet und 5 und 6 geschlossen sind, und die Dreiwegehähne 2 und 3 so stehen, daß der Weg über die Versuchsvorlagen frei ist. Die Ventile 7 und 8 werden jetzt geschlossen, und durch langsames Öffnen der Ventile 5 und 9 wird die Druckdifferenz zwischen Wasserdampfsättiger und Reaktionsgefäß zum Ausgleich gebracht. Manometer *II* soll jetzt einen Druck anzeigen, der ein wenig geringer als der gewünschte Betriebsdruck ist.

Nachdem man die Raumtemperatur und das Thermometer des Reaktionsgefäßes abgelesen hat, wird Ventil 10 zur Sicherung des Druckgefälles leicht geöffnet und die Ventile 4, 6 und 9 weit, und die Ventile 5 und 7 halb aufgedreht. Nun wird möglichst schnell Ventil 10 unter Beobachtung des Strömungsmessers *III* auf die gewünschte Stromstärke einreguliert, die Schüttelmaschine angestellt und gleichzeitig die Zeit des Versuchsbeginns abgelesen. Dann werden unter Beobachtung der Strömungsmesser *I* und *II* die beiden Gasströme mit Hilfe der Ventile 5 und 7 rasch in dem geforderten Verhältnis zueinander eingestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird lediglich von dem Ventil 10 bestimmt, denn die Ventile 4, 6 und 9 sind so weit geöffnet, daß sie praktisch keinen Widerstand bieten. Von den Ventilen 5 und 7 hat immer nur eines eine leichte Drosselwirkung auszuüben, während das andere ebenfalls weit geöffnet bleibt.

An Hand der laufenden Abgasanalysen kann die Bildung der Schwefelsäure im Reaktionsgefäß verfolgt werden.

Am Ende des Versuchs wird die Schüttelmaschine abgestellt, zugleich Ventil 9 fest geschlossen und die Zeit und die Temperatur des Reaktionsgefäßes abgelesen. Dann werden rasch die Dreiwegehähne 2 und 3 umgestellt, so daß das Abgas jetzt über die Absaugvorlagen geht. Nun schließt man die Ventile 4 und 5, schaltet den Heizstrom des Wasserdampfsättigers sowie der Dampfleitung ab und öffnet Ventil 8 so weit, daß der Strömungsmesser *II* wieder die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie beim Versuch anzeigt und

macht zur Kontrolle noch ein oder zwei Schwefeldioxydbestimmungen. Hierauf werden die Ventile 6 und 7 geschlossen. Ist der Druck im Reaktionsgefäß soweit abgesunken, daß kein Gas mehr durch die Vorlagen strömt, so schließt man die Glashähne 1, 4 und 6, löst oben am Reaktionsgefäß die Verschraubung des Rohres, welches zum Manometer *II* führt, setzt eine kleine Bleiplatte ein und schraubt wieder fest zu, so daß das Manometer und das mit Paraffinöl gefüllte Rohr gasdicht vom Reaktionsgefäß getrennt sind. Dann stellt man die Wasserstrahlpumpe an und öffnet vorsichtig Hahn 5. Während nun das Reaktionsgefäß und die Absaugavorlagen allmählich evakuiert werden, öffnet man die Ventile 2 und 3 möglichst weit, schließt das Ventil 1 und das Druckminderungsventil *R*, entlastet die Rohrleitungen durch Lockern der Verschraubungen und kann dann die Sättiger und die Strömungsmesser abmontieren. Nachdem das Reaktionsgefäß etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe gestanden hat, wird der Glashahn 5 geschlossen und das Vakuum über das von den Rohrleitungen abgeschaltete Ventil 9 aufgehoben.

#### Analysenmethoden

Zur Analyse wurde im Hauptprodukt und im Waschwasser das aus den Rohrleitungen mitgeführte Eisen ausgefällt und bestimmt und dann die  $\text{SO}_4^{--}$ -Bestimmung gravimetrisch mit Bariumchlorid vorgenommen; ferner wurde der Gehalt an Bleisulfat (meist nur Spuren) bestimmt. Im Hauptprodukt wurde nun die Gesamtmenge der Stickstoffverbindungen nach DEVARDA festgestellt und die salpetrige Säure mit  $n/10$ -Permanganat titriert. Der Gehalt an Stickstoff bzw. salpetriger Säure, welche der vom Waschwasser aufgenommenen Nitrosemenge entsprechen, wurde aus dem Gehalt des Waschwassers an freier Schwefelsäure berechnet. Dabei wurde angenommen, daß das Verhältnis von freier Schwefelsäure zu Stickstoff bzw. zur salpetrigen Säure das gleiche ist wie im Hauptprodukt.

#### Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in 4 Serien geordnet (vgl. Tabelle 1). Die Versuchsreihe *V* diente in der Hauptsache der Vororientierung. Es mußte zunächst festgestellt werden, welche Ausbeuten etwa zu erwarten waren, auf welche Strömungsgeschwindigkeiten die Meßbereiche der Strömungsmesser einzustellen waren, und ob die Apparatur den Anforderungen gewachsen war. Ferner wurden hierbei die analytischen Methoden ausgewählt und den Verhältnissen an-



gepaßt. Versuchsreihe *B* umfaßt die Versuche bei Atmosphärendruck, Versuchsreihe *N* solche bei Drucken von 6,6—7 Atmosphären, und Versuchsreihe *H* solche bei Drucken von 13,1—13,5 Atmosphären.

Zu Tabelle 1 ist zu bemerken, daß in den senkrechten Spalten 4, 5 und 6 unter „Gesamtgas“ die Summe von Gasstrom *I* und *II* und des geförderten Schwefeldioxydvolumens zu verstehen ist, daß aber das Volumen des Wasserdampfes nicht mit eingerechnet wurde. In Spalte 9 ist mit „Stickstoffgehalt der vorgelegten Nitrosemenge“ die Gesamtmenge  $K_0$  des in der Kammer befindlichen Katalysatorstickstoffs gemeint. Der Kammerraum (Spalte 12) ist ohne das Abgasrohr gerechnet. Spalte 15 enthält die Zusammenstellung der Stickstoffmengen (g N), die jeweils bei der Bildung von 100 g Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%ig) die Kammer verlassen hätten, wobei die in den Vorlagen aufgefangenen Stickoxyde mit als Verlust gerechnet sind. Spalte 16 dagegen gibt die Mengen Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$  100%ig) an, die zur Deckung des Verlustes an Stickstoffverbindungen nach Erzeugung von 100 g Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%ig) dem System wieder zugeführt werden müßten, wenn die in den Vorlagen wiedergefundenen Stickoxyde nicht als Verlust gerechnet werden. Spalte 17 gibt die Leistung der Kammer ohne Berücksichtigung der Abnahme der Katalysatorkonzentration an:

$$L_v = \frac{A_v \cdot 24 \cdot 60}{I \cdot t_n} \text{ kg/cbm, Tag } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%ig,}$$

worin bedeutet:

$A_v$  = Schwefelsäureausbeute beim Versuch (Spalte 14),

$I$  = Rauminhalt der Kammer (Spalte 12),

$t_n$  = Versuchsdauer (Spalte 2).

Den in Spalte 17 zusammengestellten Werten kommt nur dann eine reale Bedeutung zu, wenn man annimmt, daß im Augenblick der Unterbrechung, also im Zeitpunkt  $t_n$ , die Menge des Katalysators während 24 Stunden konstant bleibt. Spalte 18 gibt die Leistung der Kammer, berechnet auf konstant gedachten Katalysator, an.

In Wirklichkeit nimmt die Konzentration des Katalysators, der Nitrosylschwefelsäure, während des Versuches dauernd ab. BERL und SAENGER<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Nitrose bei den in der Bleikammer herrschenden Temperaturen und Konzentrationen einen erheblichen Dampfdruck hat, der zu dauernden Stickstoffverlusten

<sup>1)</sup> E. BERL u. H. SAENGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 113.

Tabelle 1

Zusammenstellung

Vers.- Nr.		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$B_1$	$B_2$
1	Druck im Reaktionsgefäß in Atm. . . . .	6,1	6,3	6,8	1,05	1,07
2	Versuchsdauer in Minuten . .	360	705	300	300	210
3	Mittlere Temperatur des Re- aktionsgefäßes in °C . . . .	23	21	43	22	22
4	Strömungsgeschwindigkeit des Gesamtgases $L/h$ . . . . .	15,8	18,6	18,3	17,9	17,7
5	$SO_2$ -Gehalt des Gesamtgases in Vol.-% . . . . .	8,2	8,0	7,0	7,0	7,0
6	Sauerstoffgehalt des Gesamt- gases in Vol.-% . . . . .	19,2	19,2	11,5	11,5	11,5
7	Vorgelegte Nitrose in g . . .	83,86	83,62	83,35	83,72	83,26
8	Schwefelsäurekonzentration der Nitrose in % . . . . .	75,5	75,4	75,8	75,8	75,8
9	Stickstoffgehalt der vorgelegten Nitrosemenge in mg . . . .	196	196	177	183	182
10	Wasserdampfaufnahme $g/h$ . .	2,1	2,1	1,1	1,5	0,8
11	Freier Gasraum $\zeta$ (mittlerer) in Litern . . . . .	0,201	0,189	0,211	0,214	0,216
12	Kammerraum in Litern . . . .	0,260	0,260	0,257	0,257	0,257
13	Schwefeldioxydumsatz in % .	57,9	70,5	70,4	9,2	9,3
14	Schwefelsäureausbeute in g $H_2SO_4$ 100%ig . . . . .	20,11	55,18	20,11	2,53	1,80
15	Auf 100 g gebildete $H_2SO_4$ ver- ließen die Kammer g Stick- stoff . . . . .	0,6	0,3	0,44	7,0	9,5
16	Auf 100 g gebildete $H_2SO_4$ ver- ließen die Kammer g $HNO_3$	2,3	0,8	0,9	13,0	18,7
17	Leistung der Kammer bei ab- nehmendem Katalysator $L_v =$ $kg/m^3$ , Tag $H_2SO_4$ 100% . .	309	433	458	47	48
18	Leistung der Kammer nach der Umrechnung $L_c = kg/m^3$ , Tag $H_2SO_4$ . . . . .	482	956	521	154	145

in den die Kammer verlassenden Gasen Anlaß gibt. Dieser Dampfdruck wird noch gesteigert, wenn eine zu weitgehende Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure stattgefunden hat. Gemäß der Gleichung:



treten dann Verluste infolge von Stickstoffperoxydbildung auf.



Tabelle 1

der Versuchsdaten

$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_4$	$H_5$	$H_6$
6,6	6,6	6,6	7,0	13,1	13,1	13,3	13,3	13,5	13,2
60	30	30	45	60	23	30	30	30	30
21	20	22	19	24	28	27	70	24	25
16,3	20,6	23,7	24,0	65,3	91,5	80,9	87,6	91,7	100,0
7,0	7,0	7,0	8,3	7,0	7,05	7,0	7,0	7,0	7,0
11,9	11,9	11,9	11,7	12,4	12,4	11,5	11,5	11,5	11,5
83,38	83,77	84,09	83,90	83,48	124,89	124,46	124,66	124,08	124,64
74,4	75,8	75,8	75,8	75,7	76,1	75,6	76,7	74,6	74,6
172	176	177	176	175	266	176	264	320	321
1,8	2,2	2,6	2,3	11,3	11,1	13,8	18,3	17,7	15,5
0,213	0,230	0,229	0,229	0,221	0,202	0,201	0,192	0,194	0,196
0,251	0,268	0,268	0,268	0,267	0,268	0,268	0,265	0,265	0,267
97,6	96,7	96,9	96,6	97,9	91,2	96,8	96,9	97,7	98,3
5,04	3,11	3,59	6,50	19,85	10,14	12,27	13,20	14,05	15,40
0,4	0,3	0,29	0,28	0,63	0,79	0,63	0,68	0,29	0,31
1,0	0,42	1,2	0,35	2,6	3,1	2,3	2,3	0,81	0,99
482	557	643	776	1785	2370	2200	2390	2540	2770
513	573	663	820	3130	2820	2880	2920	2720	3000

Es kann angenommen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der wirksamen Konzentration der katalysierenden Stickstoffverbindung proportional ist. Die Berechnung hat gezeigt, daß man ohne allzu großen Fehler annehmen darf, daß der Katalysator in jedem kleinen Zeitintervall um den gleichen Bruchteil der jeweils vorhandenen Stickstoffmenge abnimmt. Bei kurzer Versuchsdauer

verläuft diese Abnahme ungefähr gemäß einer Geraden, und man kann ohne allzu großen Fehler als wirksame Katalysatormenge das Mittel zwischen Anfangs- und Endkonzentration einsetzen. Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, daß diese Annahme berechnet ist. Bei kurzer Versuchsdauer liefert die Berechnung für den Verlauf der Katalysatorabnahme, aufgetragen in mg N<sub>2</sub>, tatsächlich Geraden.

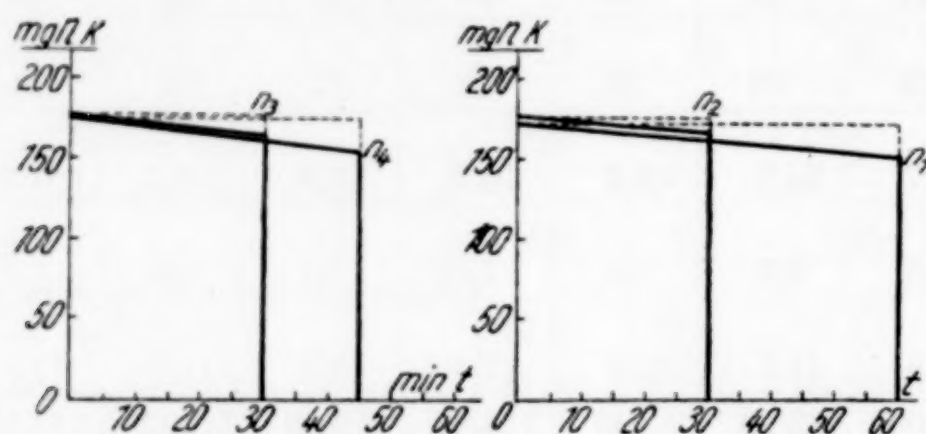


Fig. 3. Abnahme der Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

In Tabelle 1 sind neben der Leistung  $L_v$  bei abnehmender Katalysatorkonzentration auch die Werte für  $L_c$  aufgenommen, in denen die Abnahme des Katalysators berücksichtigt worden ist.

Die Fig. 4 zeigt die Werte für  $L_v$  (vgl. Spalte 17, Tabelle 1), Fig. 5 die Werte für  $L_c$  (vgl. Spalte 18) in kg/m<sup>3</sup> und Tag in Abhängigkeit vom Druck.

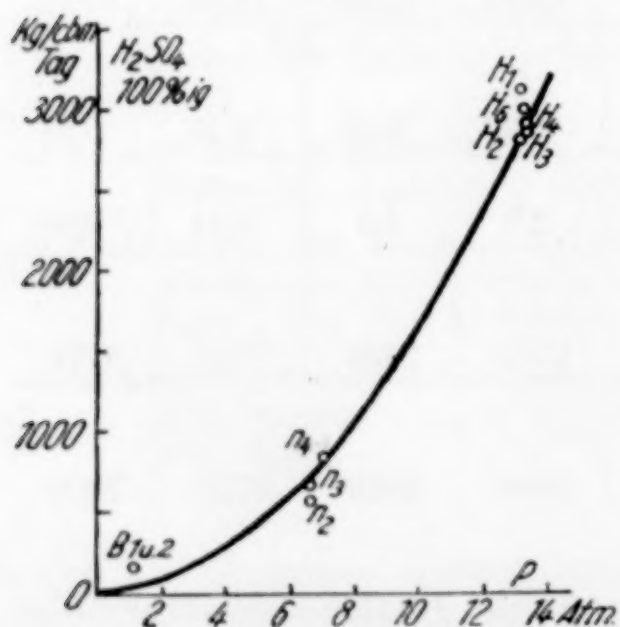


Fig. 4

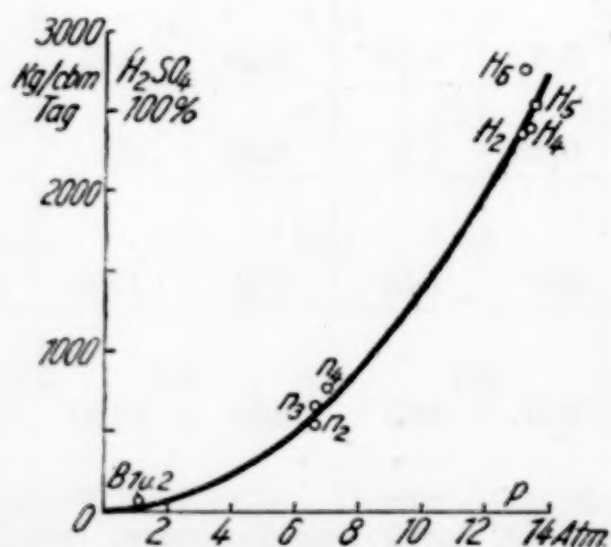


Fig. 5

Die Lage der so erhaltenen Punkte ließ auf ein Anwachsen der Kammerleistung mit dem Quadrate des Betriebsdruckes schließen:

$$L = a \cdot p^2.$$



Um den Faktor  $a$  zu finden, wurde die Tabelle 2 zusammengestellt, die außer den Kolumnen für  $p$  und  $p^2$  solche für  $a' = \frac{L_v}{p^2}$  und für  $a = \frac{L_c}{p^2}$  enthält und so einen Vergleich der Änderung des Faktors  $a$  bei der Umrechnung von abnehmenden auf konstanten Katalysator zuläßt.

Die in Fig. 4 gezogene Kurve ist für  $a' = 14,0$ , die in Fig. 5 für  $a = 16,5$  berechnet worden.

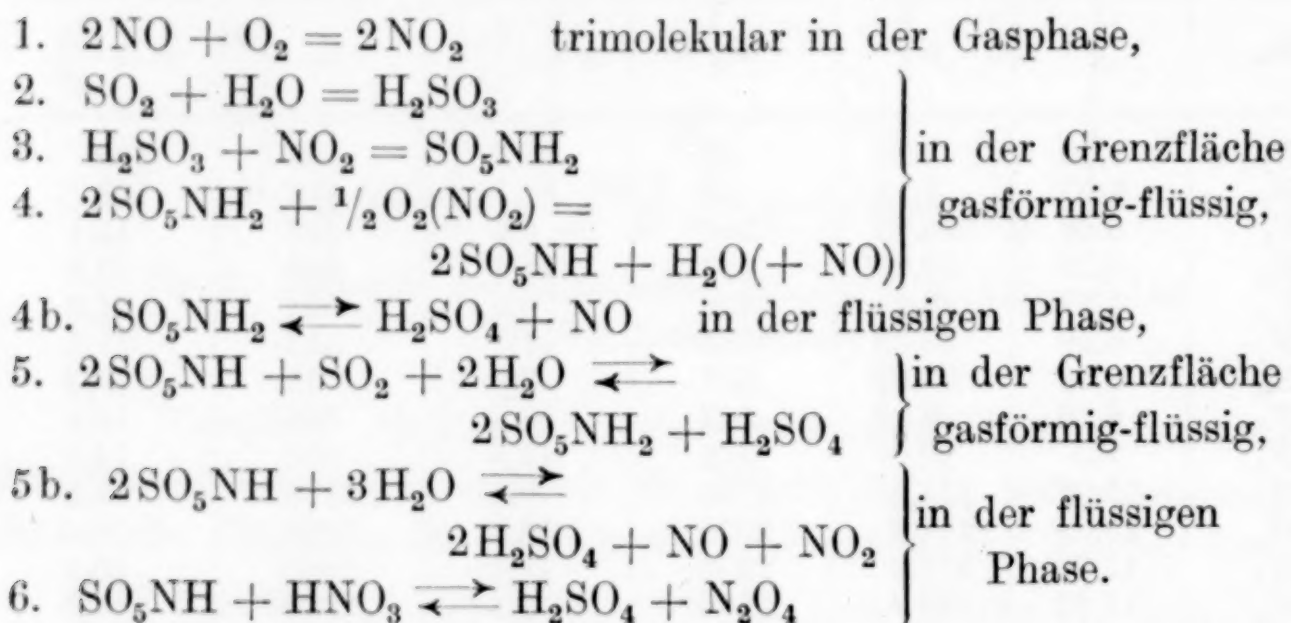
Tabelle 2

Nr.	$p$	$p^2$	$L_v$	$a' = \frac{L_v}{p^2}$	$L_c$	$a = \frac{L_c}{p^2}$
$B_1$	1,05	1,10	47	42,7	154	140
$B_2$	1,07	1,15	48	41,7	145	126
$V_1$	6,06	36,72	309	8,4	482	13,1
$V_2$	6,25	39,06	433	11,1	956	24,5
$V_3$	6,79	46,1	458	9,9	521	11,3
$N_1$	6,59	43,43	482	11,1	513	11,8
$N_2$	6,56	43,03	557	12,9	573	13,3
$N_3$	6,56	43,03	643	14,9	663	15,4
$N_4$	7,0	49,0	776	15,8	820	16,7
$H_1$	13,09	171,4	1785	10,4	3130	18,3
$H_2$	13,08	171,2	2370	13,8	2820	16,5
$H_3$	13,30	176,9	2200	12,4	2880	16,3
$H_4$	13,32	177,4	2390	13,5	2920	16,5
$H_5$	13,48	181,7	2540	14,0	2720	15,0
$H_6$	13,24	175,3	2770	15,8	3000	17,1

Da bei den Versuchen der  $V$ -Serie der Apparatur noch mancherlei Mängel anhafteten und besonders das Konstanthalten der Gasströme und der Schwingungszahl der Schüttelmaschine noch Schwierigkeiten machte, so mögen sie bei der Auswertung der Versuchsergebnisse nur bedingt mitsprechen. Die  $L$ - und  $a$ -Werte passen sich recht gut den nach der Formel  $L = a \cdot p^2$  berechneten Kurven an. Die  $L$ -Werte der Versuchsreihe  $B$  erscheinen bei abnehmendem Katalysator schon etwas hoch, und nach der angegebenen Formel auf konstanten Katalysator umgerechnet bei weitem zu hoch. Doch erklärt sich dies dadurch, daß der mittlere Schwefeldioxydpartialdruck in der Kammer bei diesen Versuchen verhältnismäßig hoch ist, denn der prozentuale Schwefeldioxydumsatz beträgt nur etwa 9%, oder anders ausgedrückt: Während die Ausbeuten der Versuche der  $N$ - und  $H$ -Serie jeweils gleichsam die Gesamtleistung eines Systems aus mehreren Kammern darstellen, geben die Versuche der  $B$ -Serie nur das Raumausbringen des Glovers und der ersten Kammer an und täuschen dadurch eine größere Raumleistung vor.

Offenbar gilt für den Bleikammerprozeß, daß in dem Bereich von 0,5 Atmosphären (BRINER und ROSSIGNOL) bis 13,5 Atmosphären die Raumausbeute dem Quadrat des Druckes proportional ist, ohne daß sich der Verbrauch an Stickstoffverbindungen je Mengeneinheit gebildeter Schwefelsäure erhöht.

Die Bildung der Schwefelsäure im Bleikammerprozeß verläuft nach LUNGE und BERL<sup>1)</sup> über eine große Zahl von Zwischenreaktionen, im Verlaufe derer durch intermediäre Bildung von  $\text{SO}_5\text{NH}$  bzw.  $\text{SO}_5\text{NH}_2$  der Sauerstoff des Röstgases auf das Schwefeldioxyd übertragen wird:



Von diesen Reaktionen hat Reaktion 1. die geringste Geschwindigkeit und ist deswegen bestimmend für die Geschwindigkeit des gesamten Reaktionsverlaufes. Da sie trimolekular ist, sollte ihre Geschwindigkeit mit der dritten Potenz des Druckes zunehmen. Die Reaktionen 4b., 5b. und 6. verlaufen in der flüssigen Phase und sind druckunabhängig. Die Gleichungen 2., 3., 4. und 5. hingegen sind linear vom Druck abhängig, da die Löslichkeit des gasförmigen Reaktionsteilnehmers nach dem HENRY'schen Gesetz proportional dem Druck zunimmt.

Da durch die beschriebenen Versuche gefunden worden ist, daß die Leistung des Systems mit dem Quadrate des Betriebsdruckes im Reaktionsgefäß zunimmt, ist anzunehmen, daß nicht nur Reaktion 1 geschwindigkeitsbestimmend ist. Die quadratische Abhängigkeit vom Druck deutet vielmehr darauf hin, daß außerdem die Diffusionsgeschwindigkeit, bzw. Absorptionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche gasförmig-flüssig die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Von dieser hängt die jeweilige Konzentration von

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chem. 20 (1907), 1713.



Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff in der Gasphase ab. Daß die in der Gasphase stattfindende Oxydation von Stickoxyd nicht allein geschwindigkeitsbestimmend ist, geht auch daraus hervor, daß fast alle neuzeitlichen Schwefelsäuresysteme ihre Leistung dadurch steigern, daß durch Einbauten, Sprühkreisel usw. die Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig möglichst vergrößert wird.

Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der mit den bisherigen Kammersystemen erzielten Leistungen und der Stickstoffverluste, soweit Zahlenmaterial darüber zugänglich ist. Aus den bei 13 Atmosphären durchgeführten Versuchen ist auf Grund der angegebenen quadratischen Abhängigkeit für eine Leistung von 10000 kg je cm<sup>3</sup> und Tag ein Betriebsdruck von 25,3 Atmosphären errechnet worden.

Tabelle 3  
Leistungen verschiedener Systeme

	kg 78,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (60° Bé) je m <sup>3</sup> /Tag	kg HNO <sub>3</sub> (36° Bé) je 100 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Alte Kammern . . . . .	2—4	1,1
Ältere Intensivsysteme mit Zwischen- türmen . . . . .	7,5	—
Neuere Intensivsysteme . . . . .	10—30	0,75—1,2
OPL-Türme . . . . .	30	0,94
PETERSEN-Türme . . . . .	50	0,8
SCHMIEDEL-KLENKE-Walzenkasten .	200—300 <sup>1)</sup>	—
Drucksynthese 13 Atm. . . . .	3000	0,9
„ 25,3 Atm. extrap.) .	10000	—

<sup>1)</sup> Diese Angabe wird von zahlreichen Fachleuten der Schwefelsäurefabrikation bezweifelt.

**Darmstadt**, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1933.

## Über Salze des Eisencarbonylwasserstoffs

Von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ

Mit einer Figur im Text

Wir haben in einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> die Umsetzung des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Alkalialkoholaten untersucht und hierbei Verbindungen isoliert, denen wir die Formeln  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{NaH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot \text{NaH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zugeschrieben haben. Unter der (experimentell überprüften) Annahme eines Zusammenhanges der genannten Verbindungen mit der von H. HOCK und H. STUHLMANN<sup>2)</sup> isolierten Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  haben wir diese Verbindungen als Salze des von W. HIEBER<sup>3)</sup> entdeckten und isolierten Eisencarbonylwasserstoffs  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  aufgefaßt und demgemäß dem Eisencarbonylwasserstoff saure Natur zugewiesen. Gegen unsere Auffassung hat Herr W. HIEBER<sup>4)</sup>, dem eine große Zahl wertvoller Untersuchungen über Metallcarbonyle zu verdanken ist, Einwendungen erhoben. Wir glauben, auf diese deshalb nicht näher eingehen zu müssen, da wir im nachfolgenden über Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung von Verbindungen berichten können, welche nach unserem Erachten als Salze des Eisencarbonylwasserstoffs aufzufassen sind.

Von der Überlegung ausgehend, daß bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Basen gemäß unseren experimentellen Befunden<sup>5)</sup> bei der Reaktion mit Alkalialkoholaten bzw. Bariumhydroxyd Salze des Eisencarbonylwasserstoffs entstehen, haben wir die Einwirkung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  auf ammoniakalische Lösungen von Metallamminionen untersucht. Wir erwarteten auf diese Weise, zu Salzen des Eisencarbonylwasserstoffs zu gelangen, da bekannt ist, daß Metallamminionen häufig als Bestandteile stabiler, schwerlöslicher Salze auftreten. Diese Annahme hat sich als zutreffend erwiesen.

<sup>1)</sup> F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, Monatsh. 59 (1932), 314.

<sup>2)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. 61 (1928), 2097; 62 (1929), 431.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Naturwiss. 19 (1931), 360.

<sup>4)</sup> W. HIEBER u. H. VETTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 145.

<sup>5)</sup> F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, l. c.

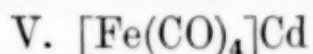


Werden ammoniakalische Lösungen gewisser Metallamminsalze in einer Stickstoffatmosphäre mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  geschüttelt, so entstehen voluminöse, feinkristalline Niederschläge, die im Stickstoffstrom gereinigt und isoliert wurden.

Auf diese Weise gelang die Darstellung folgender Verbindungen, denen nach der Analyse die Formeln zukommen:<sup>1)</sup>

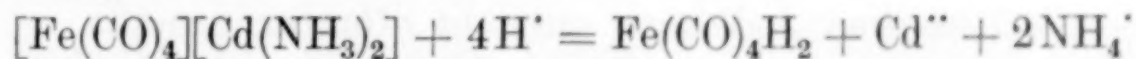
- I.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]$
- II.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{Cd}(\text{Py})_2]$  (Py = Pyridin)
- III.  $([\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{H})_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$
- IV.  $([\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{H})_2[\text{Fe}(\alpha\alpha'\text{-Phen})_3]$   
( $\alpha\alpha'\text{-Phen} = \alpha, \alpha'\text{-Phenanthrolin}$ )

Weiterhin gelang es, von der Verbindung 1 ausgehend, durch Abspaltung des  $\text{NH}_3$  die Verbindung



herzustellen, die ein Analogon zu der bereits erwähnten Hock-STUHLMANN'schen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Hg}$  darstellt.

Eigenschaften: **I.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]$ :** farblose Prismen, die sich infolge Oxydation an der Luft langsam braun färben. Beim Erwärmen kleiner Substanzmengen mit Wasser tritt unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  Lösung ein; größere Mengen wandeln sich unter vorübergehender Auflösung in die gelbe Verbindung  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Cd}$  (V.) um. In verdünnter Essigsäure ist die Verbindung ohne Entwicklung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  leicht löslich; die Lösung ist an der Luft ziemlich beständig und enthält offenbar keine Cd-Ionen, da sie auf Zusatz von NaOH klar bleibt; beim Erwärmen der nicht zu stark verdünnten Lösung erfolgt eine Abscheidung von Verbindung V. Mineralsäuren zersetzen unter reichlicher Bildung von Eisencarbonylwasserstoff, während nur etwa 7—8% des Gesamteisens in  $\text{Fe}^{++}$ -Salz übergehen, was mit einer Umsetzung



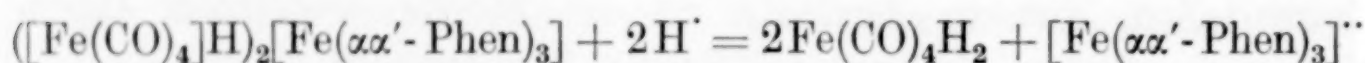
im Einklang steht. Die geringen Mengen  $\text{Fe}^{++}$  entstehen offenbar durch sekundäre Zersetzung des  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ .

**II.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{CdPy}_2]$ :** schwach gelbliche Prismen, gegen Luft beständiger als I. Das Verhalten gegen Säuren ist das gleiche wie bei Verbindung I.

<sup>1)</sup> Die eckigen Klammern in den Formeln sollen lediglich die kationischen und anionischen Bestandteile zusammenfassen, ohne über die besondere Art der gegenseitigen Bindung etwas auszusagen.

**III.**  $([\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{H})_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ : gelbbraune Kristalle, die im Gegensatz zu I und II an der Luft nach kurzer Zeit verglimmen. Die Verbindung wird bereits von Wasser unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  zersetzt. Reichliche Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  erfolgt bei der Behandlung mit Essigsäure und Mineralsäuren.

**IV.**  $([\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{H})_2[\text{Fe}(\alpha\alpha'\text{-Phen})_3]$ : Leuchtend rote Kristalle, die an der Luft beständig sind (die Verbindung kann auch ohne Luftausschluß hergestellt werden). Die Verbindung löst sich leicht in Methanol und Aceton; im Gegensatz zu dem festen Körper sind die Lösungen außerordentlich sauerstoffempfindlich, indem beim Schütteln mit Luft sofort ein rotbrauner, eisenoxxydhaltiger Niederschlag entsteht. Mit verdünnten Mineralsäuren entwickelt die Verbindung reichliche Mengen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , wobei rund  $\frac{1}{3}$  des Gesamteisens in rotes, lösliches Ferrophenanthrolin übergeht. Dieses Verhalten entspricht einer Umsetzung:



**V.**  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Cd}$ : gelbliche Prismen, die sich an der Luft erst nach mehrtägigem Stehen durch Oxydation braun färben. Die Verbindung geht bei langem Erwärmen mit  $\text{NaOH}$  in Lösung.

Gegen verdünnte Mineralsäuren ist das Salz weitaus beständiger als die Verbindungen 1—4. Selbst bei längerem Kochen mit 2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird nur langsam  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  entwickelt. Hingegen tritt lebhaftere Entwicklung von Eisencarbonylwasserstoff mit Mineralsäuren auf Zusatz von Alkalijodiden ein. Das Verhalten ist demnach durchaus ähnlich dem Verhalten des Quecksilbersalzes gegen  $\text{HJ}$ , auf welches wir hingewiesen haben.<sup>1)</sup> Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerfällt die Verbindung quantitativ in  $\text{CO}$ , metallisches  $\text{Fe}$  und  $\text{Cd}$ .

Die Analogie der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Cd}$  mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Hg}$  kommt auch im Verhalten gegen Jod zur Geltung.<sup>2)</sup> Beim Schütteln mit einer ätherischen Jodlösung entsteht offenbar gemäß:



Eisencarbonyljodid. Auf Zusatz von Pyridin zu der von  $\text{CdJ}_2$  abgegossenen Lösung tritt unter  $\text{CO}$ -Entwicklung vorübergehende Grünfärbung infolge Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Py}_2\text{J}_2$ <sup>3)</sup> ein.

<sup>1)</sup> F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, l. c.

<sup>2)</sup> H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. 62 (1929), 433.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. G. BADER, Ber. 61 (1928), 1717.



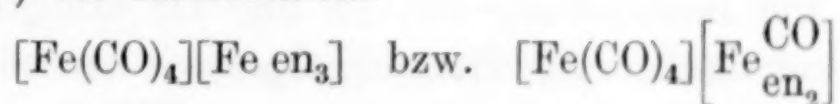
Abgesehen von den Analysenwerten, welche den angeführten Formeln genau entsprechen, weist vor allem die Säurezersetzung, die zu  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  führt, auf die Salznatur der Verbindungen und damit auf den Säurecharakter des Eisencarbonylwasserstoffs hin.

Nach der Zusammensetzung der angeführten Verbindungen vermag der Eisencarbonylwasserstoff in seinen Salzen als ein- und zweibasische Säure zu fungieren. Zu den primären Salzen gehören auch die früher beschriebenen Alkalisalze, zu den sekundären die HOCK-STUHLMANN'schen Quecksilberverbindungen.

Aus der Zusammensetzung der Nickel- und Eisenverbindung, in denen die Ni- bzw. Fe-Ionen durch Bindung von  $6\text{NH}_3$  bzw. 3 Phenanthrolinmolekülen koordinativ gesättigt sind, schließen wir auf eine ionogene Bindung; das Gleiche darf wohl auch für die Alkalisalze angenommen werden.

Dagegen dürften die Cd- und Hg-Salze als Nichtelektrolyte aufgefaßt werden, was damit in Einklang steht, daß bekanntlich Hg- und Cd-Halogenide gleichfalls schwache Elektrolyte sind.

Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen glauben wir annehmen zu können, daß die von W. HIEBER dargestellten amminhaltigen Eisencarbonylderivate vom Typus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_x(\text{Ammin})_y$ <sup>1)</sup> gleichfalls als Salze des  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  zu betrachten sind, vornehmlich im Hinblick auf die von HIEBER beschriebene Säurezersetzung, die unter hälftiger Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Salz und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  (und eventuell CO) erfolgt. So könnte den Verbindungen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$ <sup>2)</sup> und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ <sup>3)</sup> die Konstitution



zugewiesen und damit ein genetischer Zusammenhang mit den von uns beschriebenen Salzen hergestellt werden.

Bemerkt sei, daß auch Versuche zur Darstellung von Estern des  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  (ausgehend von Natrium und Quecksilbersalzen) angestellt worden sind, die aber nicht zum Ziele führten.

Wir hoffen, durch weitere Untersuchungen über das Salzbildungsvermögen des Eisencarbonylwasserstoffs Einblicke in den Aufbau dieser interessanten Verbindung gewinnen zu können.

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. und Z. anorg. u. allg. Chem. ab 1928.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Ber. 64 (1931), 2833.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. F. SONNENKALE, Ber. 61 (1928), 558.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung sämtlicher Verbindungen erfolgte in der nachstehend abgebildeten, der SCHLENK'schen Apparatur nachgebildeten Anordnung (Fig. 1), welche jegliche Gummiverbindung der einzelnen Gefäße durch Verwendung von Schliffen vermeidet und absoluten

Ausschluß von Luftsauerstoff bei einfachster Handhabung gestattet. Sämtliche Operationen werden im  $O_2$ -freien Stickstoffstrom durchgeführt.

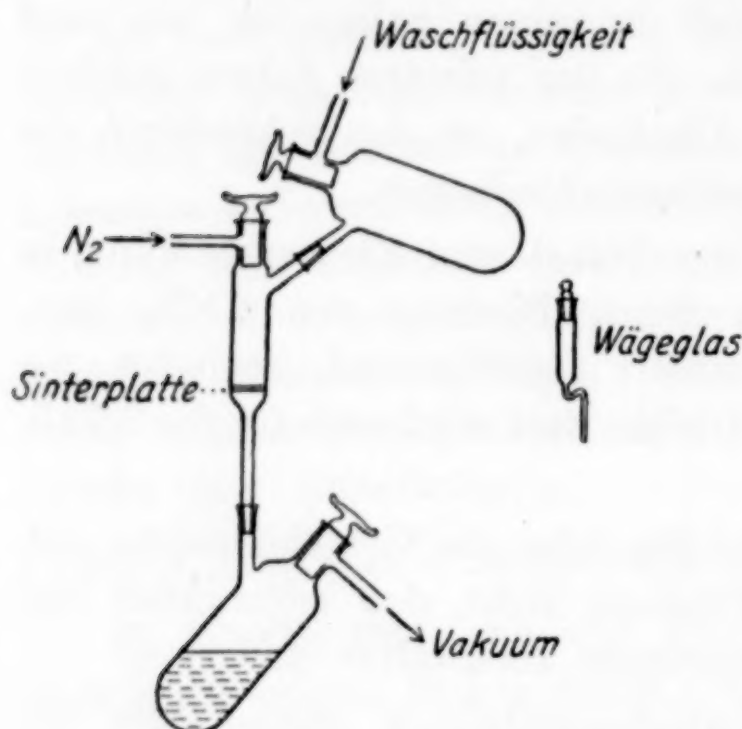


Fig. 1

### $[Fe(CO)_4][Cd(NH_3)_2]$ . (I.)

5 g Cadmiumacetat werden in 40 cm<sup>3</sup>  $O_2$ -freiem Wasser gelöst und mit 50 cm<sup>3</sup> Ammoniak ( $D = 0,9$ ) und 2 cm<sup>3</sup>  $Fe(CO)_5$  versetzt. Nach kurzem Schütteln erfolgt Abscheidung eines farblosen voluminösen Niederschlages. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 4 Stunden

geschüttelt, hierauf der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter  $NH_3$  dann zwecks Entfernung von  $Fe(CO)_5$  mit Äther gewaschen und im Vakuum unter Vorschaltung eines mit KOH beschickten U-Rohres getrocknet. Ausbeute 3–3,6 g.

Analyse: Die Bestimmung von Fe und Cd erfolgte nach Zersetzung mit alkoholischem NaOH und  $H_2O_2$ , sowie neuerlicher Lösung des Oxydniederschlages durch Titration mit  $KMnO_4$  bzw. Fällung mit 8-Oxychinolin.<sup>1)</sup> Zur  $NH_3$ -Bestimmung wurde die Substanz unter Zusatz von NaOH im  $N_2$  destilliert und das Destillat in  $H_2SO_4$  aufgefangen.

Ber.	17,76% Fe	35,77% Cd	10,83% $NH_3$
Gef. <sup>2)</sup>	17,75% „	35,68% „	10,15% „

### Säurezersetzung

Etwa 0,4 g der Verbindung wurden im Stickstoffstrom in 20 cm<sup>3</sup> 2 n- $H_2SO_4$  eingetragen, nach erfolgter Auflösung das „Car-

<sup>1)</sup> R. BERG, Z. analyt. Chem. **71** (1927), 321.

<sup>2)</sup> Die angeführten Analysenresultate sind Mittelwerte aus 3–6 Bestimmungen.



bonyleisen“ ausgeäthert und in der wäßrigen Lösung das Fe bestimmt.

Es wurden 7 (8,4)% des Gesamteisens und 97% des Cadmiums in der wäßrigen Lösung gefunden.

**[Fe(CO)<sub>4</sub>][Cd(Py)<sub>2</sub>]. (II.)**

5 g Cadmiumacetat werden in 60 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 15 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>, 15 cm<sup>3</sup> Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Fe(CO)<sub>5</sub> versetzt und wie bei I. beschrieben weiter behandelt. Ausbeute 3,4 g. Die Fe- und Cd-Bestimmung erfolgte wie bei I. Das Pyridin wurde nach Abdestillieren unter NaOH-Zusatz acidimetrisch bestimmt.

Ber.	12,74% Fe	25,69% Cd	36,07% C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
Gef.	12,88% „	26,28% „	36,9% „

**[Fe(CO)<sub>4</sub>]Cd. (V.)**

a) 2 g der Verbindung 1 werden mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser so lange gekocht, bis kein NH<sub>3</sub> mehr entweicht. Nach Filtration wird mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Wasser und Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute 1,55 g.

b) 3 g der Verbindung 1 werden mit 100 cm<sup>3</sup> 20%iger Essigsäure im N<sub>2</sub>-Strom zum Sieden erhitzt, einige Minuten gekocht und wie bei a) weiter behandelt.

Ausbeute 1,9 g.

Zur Bestimmung des CO werden die Verbindungen in N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt und das entweichende Gas über KOH aufgefangen und gemessen. Der Rückstand besteht aus metallischem Cd und Fe.

Ber.	19,93% Fe	40,11% Cd	39,96% CO
Gef.	20,20% „	40,54% „	39,48% „

**([Fe(CO)<sub>4</sub>]H)<sub>2</sub>[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. (III.)**

5 g Nickelchlorid werden in 40 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 50 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> und 4 g Fe(CO)<sub>5</sub> versetzt und 6 Stunden geschüttelt. Die Weiterverarbeitung und Analyse erfolgte wie bei I; Ni-Fällung mit Dimethylglyoxim. Bemerkt sei, daß die feuchte Verbindung ziegelrot gefärbt ist und erst beim Trocknen braun wird.

Ausbeute 2—2,5 g.

Ber.	11,77% Ni	22,40% Fe	20,49% NH <sub>3</sub>
Gef.	11,81% „	22,52% „	20,10% „

**([Fe(CO)<sub>4</sub>]H)<sub>2</sub>[Fe(α α'-Phen)<sub>3</sub>]. (IV.)**

2 g α α'-Phenanthrolin und 0,93 g Ferrosulfat werden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, nach Zusatz von 25 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> und 1 cm<sup>3</sup> Fe(CO)<sub>5</sub>

1 Stunde geschüttelt. Die Weiterverarbeitung erfolgte in normaler Weise. Zur Eisenbestimmung wurde die Verbindung vorsichtig abgeglüht und das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen. Der Stickstoffgehalt wurde mikroanalytisch bestimmt. Zur Bestimmung des Phenanthrolins wurde mit Säure zersetzt und das gebildete Ferrophenantrolin nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (zur Abstumpfung der Mineralsäuren) kolorimetrisch bestimmt.<sup>1)</sup>

Ber.	17,95% Fe	9,00% N	57,84% Phenanthrolin
Gef.	17,94% „	9,06% „	57,3% „

Die Säurezersetzung wurde, wie bei der Verbindung 1 beschrieben, mit 3 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  im  $\text{N}_2$ -Strom durchgeführt. Der Fe-Gehalt der wäßrigen Lösung wurde nach Zusatz überschüssigen Phenanthrolins kolorimetrisch bestimmt.<sup>1)</sup>

Es wurden in der wäßrigen Lösung 34,9% bzw. 36,5% des Gesamteisens gefunden.

<sup>1)</sup> Vgl. F. FEIGL, P. KRUMHOLZ u. H. HAMBURG, Z. analyt. Chem. **90** (1932) 199.

**Wien, II. chemisches Universitätslaboratorium.**

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1933.



## Herstellung und Eigenschaften von Gallerten der Zirkonsulfosalicylsäure

VON SATYA PRAKASH<sup>1)</sup>

Mit einer Figur im Text

BERKMANN und ZOCHER<sup>2)</sup>, WO. OSTWALD und MERTENS<sup>3)</sup> haben genaue Untersuchungen über die Eigenschaften von Quecksilberderivaten der Sulfosalicylsäure gemacht, die in Wasser Kolloidlösungen bilden, welche sich durch ausgesprochene Anisotropie und Doppelbrechung auszeichnen. Der Verfasser<sup>4)</sup> hat gleichfalls die Bedingungen der Bildung von Gallerten der Mercuri-Sulfosalicylsäure untersucht. Neuerdings ist es gelungen, Gallerten von Zirkon-Sulfosalicylsäure zum erstenmal darzustellen, und es soll hier ein Bericht gegeben werden über die Bedingungen, unter denen die Gallerten sich bilden.

Zirkoniumoxychlorid gibt selbst bei starker Verdünnung eine stabile Lösung, die nicht opalescent wird, auch wenn man sie lange Zeit aufbewahrt. Wird jedoch die verdünnte Lösung gekocht und dialysiert, so tritt Hydrolyse ein, und man erhält ein durchsichtiges Sol von Zirkonhydroxyd. Wenn eine konzentrierte Lösung von Zirkonoxychlorid mit einer konzentrierten Lösung der Sulfosalicylsäure gemischt wird, erhält man eine farblose Flüssigkeit. Wird diese mit Wasser zu einem bestimmten Grade verdünnt, so tritt sofort Opalescenz ein, und schließlich wird die Lösung vollständig undurchsichtig. Nach einiger Zeit erscheint ein Niederschlag, der sich zu Boden setzt, während darüber eine klare Flüssigkeit bleibt. Ich habe festgestellt, daß durch sorgfältige Bemessung der Konzentrationen von Zirkoniumoxychlorid, Sulfosalicylsäure und Wasser nicht nur stabile kolloide Sole von Zirkonsulfosalicylsäure zu erhalten sind, sondern daß man auch sehr durchsichtige, glasähnliche, harte Gallerten dieses Stoffes herstellen kann.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> S. BERKMANN, H. ZOCHER, Koll.-Ztschr. **42** (1927), 309, 322.

<sup>3)</sup> WO. OSTWALD, M. MERTENS, Kolloidchem. Beihefte **23** (1926), 242.

<sup>4)</sup> S. PRAKASH u. N. R. DHAR, Journ. Ind. chem. Soc. **7** (1930), 367.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine 50%ige Lösung von 5-Sulfosalicylsäure,  $C_6H_3SO_3H \cdot OH \cdot COOH \cdot 2H_2O$  (3,99 n in bezug auf NaOH) verwendet; sie war frei von Sulfationen. Eine fast gesättigte Lösung von Zirkonoxychlorid,  $ZrOCl_2$ , die 310,68 g  $ZrO_2$ /Liter entsprach, erwies sich für die Gallertbildung sehr geeignet. Gerinnungszeit und Art der Gallerte bei verschiedenen Konzentrationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gallertbildenden Lösungen wurden in Reagenzgläsern sorgfältig gemischt und blieben dann mehrere Tage stehen.

Tabelle 1

cm <sup>3</sup> $ZrOCl_2$ -Lösung	cm <sup>3</sup> Sulfo-salicylsäure-lösung	cm <sup>3</sup> Wasser	Gerinnungszeit und Art der Gallerte
1	0,5	0	Klare Lösung; keine Gallerte in 4 Tagen
1	0,5	0,5	" " " " " 4 "
1	0,5	1,0	" " " " " 4 "
1	0,5	1,5	Durchsichtige Gallerte in 85 Stdn.
1	0,5	2,0	" " " 72 "
1	0,5	2,5	" " " 50 "
1	1,5	0	Geringer Niederschlag, aber keine Gallerte
1	1,5	0,5	Keine Gallerte in 4 Tagen
1	1,5	1,0	Durchsichtige Gallerte in 60 Stdn.
1	1,5	1,5	Durchsichtige Gallerte, schwach opalescent in 40 Stdn.
1	1,5	2,0	Opalescente Gallerte in 30 Stdn.
1	2,0	0	Durchsichtige Gallerte in 78 Stdn.
1	2,0	0,5	" " " 50 "
1	2,0	1,0	" " " 46 "
1	2,0	1,5	Opalescente Gallerte in 40 Stdn.
1	2,0	2,0	Durchscheinende Gallerte in 19 Stdn.
1	2,0	3,0	" " " 10 "

Aus den in Tabelle 1 verzeichneten Ergebnissen erkennt man: 1. die Gerinnungszeit der Gallerte ist um so kleiner, je größer der Wasserzusatz für ein bestimmtes Gemisch ist; aber die Gallerte ist stärker opalescent; 2. die aus der gleichen Menge Zirkonoxychlorid und Wasser aber mit verschiedenen Mengen Sulfosalicylsäure erhaltenen Gallerten zeigen Abnahme der Gerinnungszeit bei Zunahme der Konzentration der Sulfosalicylsäure. Es ist eine allgemeine Regel, daß die Gerinnungszeit einer Gallerte, die ausgesprochene Neigung zur Entwicklung von Opalescenz zeigt, um so geringer ist, je größer die Geschwindigkeit der Ausbildung der Trübung. Selbst die Gallerten, die bei der Gerinnung nur wenig opalescent sind, werden fast undurchsichtig, wenn man sie längere Zeit aufbewahrt.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der Einfluß der Tempe-

<sup>1)</sup> S. PRAKASH, Journ. Ind. chem. Soc. 9 (1932), 193.



ratur auf die Gerinnung zahlreicher anorganischer Gallerten und auch von Mercurisulfosalicylsäure untersucht. Der Einfluß der Temperatur ist auch bei Zirkonsulfosalicylsäure sehr ausgesprochen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse mitgeteilt über die Gerinnung einer Gallerte, welche entstand durch Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Zirkonoxychloridlösung zu 2 cm<sup>3</sup> Sulfosalicylsäure und 2 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Flüssigkeiten blieben bei bestimmter Temperatur in einem Bade stehen.

Tabelle 2

Temperatur ° C	Gerinnungs- zeit in Minuten	Natur der Gallerte
80	1	Opak mit schwacher Lichtdurchlässigkeit
70	2	} Bei Gerinnung durchscheinend, wird dann aber nach wenigen Minuten opak
60	11	
55	22	Durchscheinende Gallerte
50	35	Durchscheinend
45	75	Durchscheinend
40	240	Durchsichtig mit schwacher Opaleszenz
30	1140	" " " "

Die Gallerte von Zirkonsulfosalicylsäure wird also bei höherer Temperatur schneller erhalten, aber Gefüge und Feinheit der Gallerte sind erheblich geschädigt. Der Einfluß der Temperatur auf die Gerinnung der Gallerte wird in Fig. 1 dargestellt.

Die besten Zirkonsulfosalicylsäuregallerten sind so durchsichtig wie Quecksilbersulfosalicylsäuregallerten; sie werden aber verhältnismäßig härter als diese. Synärese tritt nicht auf, sondern beim Trocknen zeigt sich eine besondere Art des Bruches mit schönen Mustern der Sprünge. Dies ist bedingt durch die hohe Konzentration der Gallerte. Die

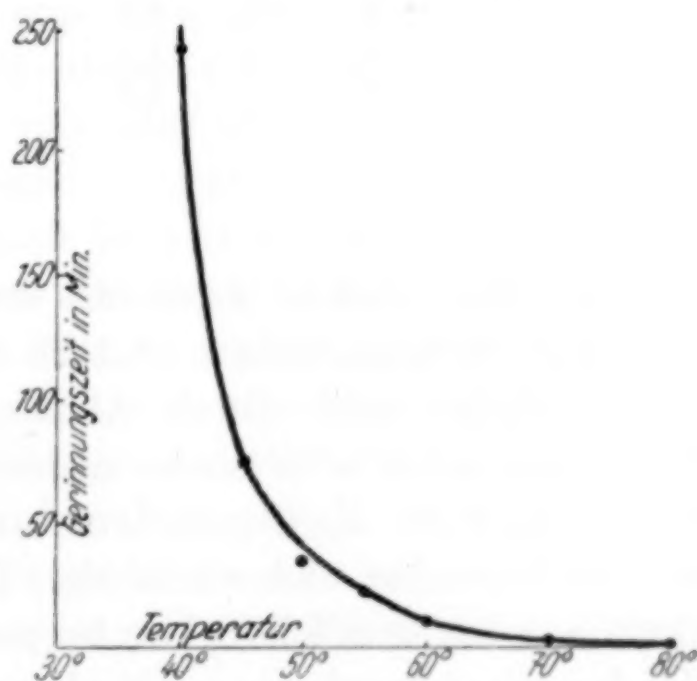


Fig. 1. Einfluß der Temperatur auf die Gerinnungszeit von Zirkonsulfosalicylsäuresol

Quecksilbergallerten erhält man bei verhältnismäßig sehr geringeren Konzentrationen. Wenn die Lösungen, welche Zirkoniumgallerte erzeugen, bei hoher Temperatur vereinigt werden und stehen bleiben, so erhält man eine undurchsichtige Masse. Wenn man da-

gegen eine bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte durchsichtige Gallerte hinreichende Zeit aufbewahrt und dann auf höhere Temperatur erwärmt, so wird die Opalescenz nicht so schnell entwickelt. In dieser Beziehung ist die Gallerte gegen höhere Temperatur ganz widerstandsfähig.

Der Einfluß einiger Ionen auf die Gerinnungszeit der Gallerte ist gleichfalls untersucht worden. Die Tabellen 3 und 4 lassen den Einfluß von Kaliumchlorid und Ammoniumsulfat erkennen.

Tabelle 3

cm <sup>3</sup> ZrOCl <sub>2</sub> -Lösung	cm <sup>3</sup> Sulfo-salicylsäure	cm <sup>3</sup> n-KCl	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	Gerinnungszeit (Stunden)
1	2	0	2,0	19
1	2	0,5	1,5	26
1	2	1,0	1,0	27
1	2	1,5	0,5	29

Tabelle 4

cm <sup>3</sup> ZrOCl <sub>2</sub> -Lösung	cm <sup>3</sup> Sulfo-salicylsäure	cm <sup>3</sup> 0,2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	Gerinnungszeit (Stunden)
1	2	0	2,0	19
1	2	0,3	1,7	14
1	2	0,7	1,3	10,25
1	2	1,1	0,9	9
1	2	1,5	0,5	Niederschlag tritt in 0,5 Stdn. auf; gerinnt zu einer festen Masse in 6,5 Stdn.

Man sieht, daß in Gegenwart der einwertigen Chlorionen das Sol von Zirkonsulfosalicylsäure deutlich stabilisiert wird; ähnliche Stabilisierung findet statt durch Aluminiumnitrat. In Gegenwart von Ammoniumsulfat oder einem anderen Sulfat erfolgt die Gerinnung schnell, und die in Gegenwart von Sulfation erhaltenen Gallerten sind auch stärker undurchsichtig. Der sensibilisierende Einfluß des Citrations ist deutlich erkennbar; selbst bei kleinen Mengen von Natriumcitrat werden nur Niederschläge erhalten und nicht eine richtige Gallerte. Aus all diesen Tatsachen ergibt sich, daß Zirkoniumsulfosalicylat ein positiv geladenes Sol ist. Da das System sehr unrein ist, wird die Koagulationswirkung des Chlorions vorzugsweise unterdrückt durch die schützende Wirkung des stark adsorbierten Kaliumions, und daher war eine Stabilisierung zu beobachten, wenn man die Gallerte in Gegenwart von KCl gerinnen ließ. In diesem Falle zeigt sich auch eine anormale Verdünnungswirkung; wenn



nämlich die Koagulation durch KCl bewirkt wird, erwies sich ein verdünntes Sol beständiger als ein konzentriertes Sol. Mit Sulfat und Citrat erhält man die normale Wirkung.

Zirkonsulfosalicylsäure unterscheidet sich in manchen Punkten von Mercurisulfosalicylsäure. Diese bildet ein negativ geladenes Sol, während jene positiv geladen ist. Sole und Gele des Zirkons gehen nach Verdampfung zur Trockne nicht wieder bei Zusatz von Wasser in den Kolloidzustand über; in dieser Beziehung sind sie nicht umkehrbar. Die Quecksilberverbindung verhält sich wie eine typische organische Gallerte, die bei höherer Temperatur eine Art von „Schmelzen“ zeigt und um so längere Zeit zur Erstarrung gebraucht, je höher die Temperatur ist. Wie wir gesehen haben, ist das Verhalten der Zirkongallerte gerade umgekehrt.

WO. OSTWALD und MERTENS beobachteten den „lösenden“ Einfluß von  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$  auf die Kolloidphase der Mercurisulfosalicylsäure; in Gegenwart dieser Ionen verschwindet die Kolloidnatur des Sols sofort, was bei Zirkonsulfosalicylsäure nicht der Fall ist.

Wenn die Gallerte der Zirkonsulfosalicylsäure sich bildet, so nimmt die Zähigkeit zu und gerade vor der Gerinnung zu einer festen Masse ist sie sehr zähe. Bei der Kristallisation oder der Fällung einer übersättigten Lösung ist eine derartige Zunahme der Zähigkeit nicht zu erwarten. Demnach entsteht die Zirkongallerte aus einer wahren Kolloidlösung und nicht aus einer übersättigten Lösung. Bei den opaleszenten Gallerten ist auch die Entwicklung der Opalescenz ganz kontinuierlich. Die Flüssigkeit beginnt weit vor der eigentlichen Erstarrung opalescent zu werden und dann setzt sich die Trübung nach der Bildung der Gallerte fort, bis völlige Undurchsichtigkeit eingetreten ist. Zu keiner Zeit zeigt sich eine Unstetigkeit.

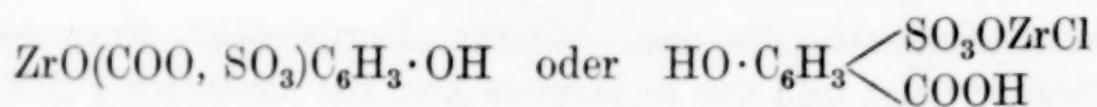
Die Zirkonsulfosalicylsäure-Gallerte entsteht nur bei Anwendung der freien Säure und nicht aus dem Natriumsalz. Zur Herstellung einer guten Gallerte muß die Lösung stark sauer sein. In Tabelle 5 ist der Einfluß eines Alkalizusatzes auf die Bildung der Gallerte erläutert.

Tabelle 5

$\text{cm}^3$ $\text{ZrOCl}_2$ - Lösung	$\text{cm}^3$ Sulfo- salicylsäure (3,99 n)	$\text{cm}^3$ NaOH (6,84 n)	$\text{cm}^3$ Wasser	Zeit der Gerinnung in Minuten	Natur der Gallerte
1	2	0,2	1,8	460	Durchscheinend
1	2	0,3	1,7	360	„
1	2	0,4	1,6	240	„
1	2	0,5	1,5	110	Sehr opalescent
1	2	0,55	1,45	75	Opak
1	2	0,6	1,4	1	„

Man sieht, daß man keine Gallerte aus neutralen oder alkalischen Lösungen erhält. Es scheint, daß Zirkonsulfosalicylsäure zur Kolloidform peptisiert wird durch Adsorption von Wasserstoffionen. Die starke Sulfosalicylsäure hat eine ziemlich hohe Dissoziationskonstante, und so wird in stark sauren Lösungen nur eine sehr kleine Menge von Zirkoniumsulfosalicylat im Gleichgewicht mit dem durch Hydrolyse gebildeten Zirkonhydroxyd anzunehmen sein.

Zirkonsulfosalicylsäure kann eine der nachstehenden Strukturen haben:



Die Versuche mit diesem Stoff werden hier fortgesetzt.

**Allahabād** (Indien), *University of Allahabad, Chemical Laboratories.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1933.



## Über die Bestimmung der Quecksilber(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen

Von L. v. ZOMBORY und L. POLLÁK

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir zwei Farbstoffe (Bromphenolblau und Bromkresolpurpur) erwähnt, die als Indikatoren zur maßanalytischen Bestimmung der Quecksilber(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen geeignet sind.

In derselben Verbindungsgruppe, der die zwei angeführten Indikatoren angehören, haben wir weitere zwei Farbstoffe gefunden, die zur Bestimmung der oben erwähnten Ionen verwendbar sind; diese sind Chlorphenolrot und Bromkresolgrün.

Im Laufe unserer Versuche haben wir folgende Lösungen verwendet:

1. 0,1 n-KBr-Lösung, hergestellt durch Lösen einer eingewogenen Menge KBr (p. a.). Der Titer wurde nach MOHR kontrolliert.
2. 0,1 n-KCl-Lösung, hergestellt und kontrolliert wie oben.
3. Eine Quecksilber(I)-Nitratlösung, hergestellt durch Lösen von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  kristallisiert. Der Titer wurde nach BURSTEIN<sup>2)</sup> mit der obigen 0,1 n-KBr-Lösung bestimmt.  $10 \text{ cm}^3$  0,1 n-KBr-Lösung =  $11,26 \text{ cm}^3$   $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .
4. Zur Herstellung der Indikatorlösung haben wir je 0,1 g von den Farbstoffen in  $100 \text{ cm}^3$  20%igem Alkohol gelöst. Zu einer Bestimmung wurden 5–10 Tropfen verwendet.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise durchgeführt: Eine gemessene Menge von KBr- bzw. KCl-Lösung wurde in einem Titrierkolben mit 5–10 Tropfen Indikator versetzt und mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung titriert. Der entstehende Niederschlag von  $\text{Hg}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ist gelb gefärbt, welche Farbe beim Äquivalenzpunkt in lila umschlägt. Dieser Farbumschlag ist beim Verwenden der KBr-Lösung sehr scharf, bei der KCl-Lösung weniger scharf, jedoch noch gut bemerkbar. Die Ergebnisse sind folgende:

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 237.

<sup>2)</sup> R. BURSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1928), 325.

Tabelle 1  
Indikator Bromkresolgrün

0,1 n-KBr-Lösung in cm <sup>3</sup>	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung in cm <sup>3</sup>		Mittelwert
	Berechnet	Gefunden	
a)			
5,0	5,63	5,60	10 cm <sup>3</sup> KBr = 11,25 cm <sup>3</sup> Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10,00	11,26	11,24	
15,00	16,89	16,94	
b)			
0,1 n-KCl-Lösung			
5,0	5,63	5,58	10 cm <sup>3</sup> KCl = 11,23 cm <sup>3</sup> Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10,00	11,26	11,30	
15,00	16,89	16,90	

Tabelle 2  
Indikator Chlorphenolrot

0,1 n-KBr-Lösung in cm <sup>3</sup>	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung in cm <sup>3</sup>		Mittelwert
	Berechnet	Gefunden	
a)			
5,0	5,63	5,63	10 cm <sup>3</sup> KBr = 11,28 cm <sup>3</sup> Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10,00	11,26	11,30	
15,00	16,89	16,90	
b)			
0,1 n-KCl-Lösung			
5,0	5,63	5,67	10 cm <sup>3</sup> KCl = 11,29 cm <sup>3</sup> Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
10,00	11,26	11,30	
15,00	16,89	16,85	

Bei der Bestimmung des Quecksilbers wird zu der untersuchten Lösung ein Überschuß von KBr- bzw. KCl-Lösung zugegeben und dann mit einer eingestellten Merkuronitratlösung zurücktitriert.

Wie aus den erwähnten Angaben ersichtlich ist, sind die angeführten zwei Indikatoren bei der Bestimmung der Quecksilber(1)- bzw. Bromid- und Chloridionen auf Grund der theoretischen Überlegungen von FAJANS bzw. BURSTEIN gut verwendbar.

Weitere Versuche mit den oben angeführten Indikatoren sind im Gange.

**Budapest, September 1933.**

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1933.



## Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren

III. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Gesetzmäßigkeiten bei der Ausfällung von Arsen- oder Antimonsulfid

Von A. KURTENACKER und ELISABETH FÜRSTENAU

Mit 2 Figuren im Text

Bei der Einwirkung von Säuren auf Thiosulfat in Anwesenheit von Arsen- oder Antimonverbindungen entstehen außer den Polythionaten die Metallsulfide als charakteristische Reaktionsprodukte. Über die quantitativen Verhältnisse bei der Fällung der Metallsulfide liegen bisher nur vereinzelte Beobachtungen vor, die keinen Einblick in die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten gestatten. Von einer systematischen Untersuchung konnte man neue Anhaltspunkte zur Überprüfung der einander widersprechenden Theorien über die Vorgänge in den sauren metallsalzhaltigen Thiosulfatlösungen erwarten. Wir führten die Untersuchung deshalb durch und berichten nachstehend über die Ergebnisse.

Die für die Versuche benutzten Lösungsgemische waren in bezug auf Arsen- oder Antimonsalz 0,01—0,02 n., in bezug auf Thiosulfat meist 0,10—0,12 n. Der Säuregehalt wurde in weiten Grenzen geändert. Die Gemische überließ man durch 1—2 Tage bei Raumtemperatur sich selbst oder erhitzte sie durch  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zum schwachen Sieden. Die Menge der abgeschiedenen Metallsulfide wurde bestimmt. Es ergab sich folgendes:

In neutraler Lösung wirken Thiosulfat und Arsen- oder Antimonsalz aufeinander auch bei andauerndem Kochen nicht ein. Säuert man mit Mineralsäuren (Salz-, Schwefel- oder Perchlorsäure) an, so scheidet sich mit zunehmender Azidität immer mehr Metallsulfid ab. Gleichzeitig ist reichlich Pentathionat nachzuweisen. Schon in etwa 0,1 n-Säure erreicht jedoch die Fällung der Metall-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 367; II. Mitteilung: A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 337.

sulfide ein Maximum. Das Antimonsulfid wird bei dieser Azidität in der Hitze oder Kälte praktisch quantitativ gefällt. Arsen fällt in der Kälte aus salzsaurer Lösung zu ungefähr 80%, in der Hitze scheiden sich aus salz- oder schwefelsaurer Lösung etwa 50% der angewandten Arsenmenge ab.

Erhöht man die Azidität, so nimmt die Sulfidabscheidung in allen Fällen rasch ab, doch bestehen nun charakteristische Unterschiede zwischen der Wirkung von Salzsäure einerseits, Schwefel- oder Perchlorsäure andererseits.

In salzsaurer Lösung sinkt die Abscheidung von Antimonsulfid bald auf Null, und zwar wenn die Säurekonzentration etwa 2 n. geworden ist. Von Arsen werden auch in konzentrierter Salzsäure kleine Anteile gefällt.

In schwefel- oder perchlorsaurer Lösung durchlaufen die Fällungskurven des Arsens und Antimons ein Minimum, worauf die Abscheidung wieder rasch ansteigt. Das Minimum wird in der Siedehitze in etwa 2—3 n-Schwefelsäure oder in 1 n-Perchlorsäure erreicht. In etwa 8 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 4—5 n-HClO<sub>4</sub> werden die Metallsulfide in der Siedehitze nochmals fast oder ganz quantitativ gefällt. Die Abscheidung des Antimonsulfides nimmt beim Überschreiten der zuletzt angegebenen Säurekonzentrationen rasch wieder ab, das Arsen fällt dagegen auch noch aus etwa 12 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quantitativ. Bei Raumtemperatur liegen die Verhältnisse ähnlich wie in der Siedehitze, nur verschoben sich nach Versuchen über die Antimonfällung aus schwefelsaurer Lösung das Fällungsminimum und das darauf folgende Maximum gegen höhere Aziditäten.

Die Erhöhung des Thiosulfatüberschusses auf das dreifache des gewöhnlich angewendeten Wertes ändert wenig an dem Verlauf der Fällungskurve.

Aus essigsaurer Lösung wird Antimonsulfid in der Siedehitze innerhalb eines weiten Bereiches der Essigsäurekonzentration quantitativ gefällt.

Die Abscheidung von Arsen- und Antimonsulfid hängt demnach in erster Linie von der Art und Menge der vorhandenen Säure ab. Andere Faktoren, wie Temperatur, Größe des Thiosulfatüberschusses usw. sind von untergeordneter Bedeutung. Wegen des Einflusses der Fällungsart vgl. S. 263.

Zur Deutung des eigenartigen Säureeinflusses muß man bedenken, daß der größte Teil des Thiosulfates in den mineral-sauren, metallsalzhaltigen Lösungen in Polythionate übergeht. Die Um-



wandlung vollzieht sich nach früheren Feststellungen<sup>1)</sup> um so rascher, je höher die Azidität der Lösung ist. Bisher hat man immer angenommen, daß die Metallsulfide nur aus dem noch nicht in Polythionate übergeführten Teil des Thiosulfates entstehen. Doch besteht offenbar auch die Möglichkeit, daß die Polythionate selbst an der Sulfidbildung beteiligt seien. Da über die Einwirkung der Polythionate auf Arsen- oder Antimonsalz bisher nichts bekannt ist, stellten wir einige Versuche an.

Es zeigte sich, daß Trithionat die Metallsulfide aus saurer Lösung schon bei gelindem Erwärmen fällt. Für die Deutung der Fällungskurven hat dies allerdings nicht viel Bedeutung, weil Trithionat nur in den sehr schwach sauren Lösungen (mit etwa 0,15 n-Säure, oder weniger) als Umwandlungsprodukt des Thiosulfates auftritt.<sup>2)</sup> Auch in diesen Lösungen geht die Metallsulfidbildung jedoch nicht über Trithionat als Zwischenprodukt, denn die umgesetzten schwach sauren Thiosulfatlösungen sind stets sulfatfrei, während bei der Reaktion zwischen Trithionat und Metallsalz viel Sulfat entsteht.

Tetra- und Pentathionat verhalten sich gegen die Metallsalze abweichend von Trithionat. In 0,08—3,2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in 0,1—1 n-HClO<sub>4</sub> oder in Salzsäure beliebiger Konzentration tritt selbst bei langem Kochen keine oder höchstens eine geringfügige Fällung der Metallsulfide ein. In starker Schwefel- oder Perchlorsäure dagegen werden die Polythionate plötzlich reaktionsfähig. Sie fallen in der Wärme aus 8 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 4,5 n-HClO<sub>4</sub> Arsensulfid quantitativ, Antimonsulfid fast quantitativ.

Die eigentümliche Form der Fällungskurven aus schwefel- oder perchlorsaurer Lösung kommt also offenbar dadurch zustande, daß bei einer gewissen Azidität, nämlich bei jener, die dem Fällungsminimum entspricht, ein Wechsel im Reaktionsmechanismus stattfindet. Unterhalb dieser Azidität erfolgt die Sulfidbildung durch Wechselwirkung zwischen Metallsalz und dem noch nicht in Polythionate übergegangenen Anteil des Thiosulfates. Vom Fällungsminimum an bis zu den höchsten Aziditäten entsteht der überwiegende Teil der Metallsulfide zweifellos durch Umsetzung zwischen Polythionat und Metallsalz.

In schwach salzsaurer Lösung liegen die Verhältnisse ähnlich wie in den verdünnten Lösungen der anderen Mineralsäuren. In stark salzsaurer Lösung bleibt der steile Wiederanstieg der Fällungs-

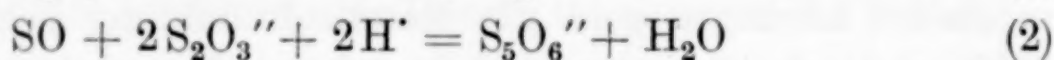
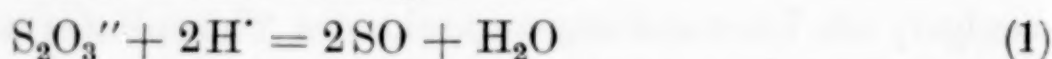
<sup>1)</sup> Vgl. II. Mitteilung I. c.

<sup>2)</sup> CH. J. HANSEN, Ber. 66 (1933), 1000.

kurven aus, weil die Polythionate mit den Metallsalzen in salzsaurer Lösung nicht unter Sulfidbildung reagieren.

In essigsaurer Lösung entstehen die Sulfide unabhängig von der Säurekonzentration nur aus Thiosulfat und Metallsalz, denn in essigsaurer Lösung findet fast keine Umwandlung von Thiosulfat in Polythionate statt.

Die Einzelheiten des Kurvenverlaufes in den verdünnten Lösungen der Mineralsäuren stehen bestens mit der von FOERSTER und STÜHMER<sup>1)</sup> entwickelten Theorie über die Vorgänge in den sauren, metallsalzhaltigen Thiosulfatlösungen in Einklang. Um dies zu zeigen, sind aus dem Reaktionsschema von FOERSTER und STÜHMER folgende drei Teilreaktionen herausgehoben:



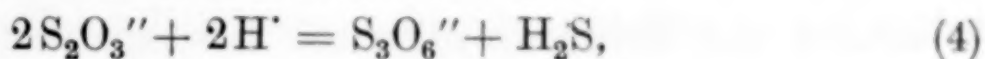
Das Thiosulfat wird im Sinne der Auffassung von FOERSTER und STÜHMER zunächst nach (1) in das labile Schwefelmonoxyd übergeführt. Aus diesem entsteht dann entweder Pentathionat nach (2) oder Schwefelwasserstoff nach (3). Der Schwefelwasserstoff veranlaßt die Fällung der Metallsulfide. Nach der Form der Gleichungen darf man annehmen, daß die Reaktion (2) durch Wasserstoffionen viel stärker beschleunigt wird als Reaktion (3). Voraussetzung für eine Wechselwirkung zwischen Metallsalz und Thiosulfat ist also eine Spaltung des Thiosulfates nach (1). Da diese nur in Gegenwart von Wasserstoffionen erfolgt, bleiben die Stoffe in neutraler Lösung unverändert nebeneinander erhalten. Geht man in das saure Gebiet über, so ist nach dem Reaktionsschema zu erwarten, daß sich in dem Maße, als die Reaktion (1) an Umfang gewinnt, zunehmende Mengen Sulfid und Polythionat bilden. Die Sulfidbildung muß aber bald ein Maximum erreichen und dann rasch abnehmen, weil infolge der beschleunigenden Wirkung der Wasserstoffionen die Reaktion (2) gegenüber (3) immer mehr bevorzugt wird. Die Versuchsergebnisse stimmen mit all dem überein.

Die weitgehende Fällung der Metallsulfide aus essigsaurer Lösung ist dadurch zu erklären, daß bei der kleinen Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure die Reaktion (2) sehr langsam abläuft, das nach (1) gebildete SO also reichlich Gelegenheit hat, nach (3) weiter zu reagieren.

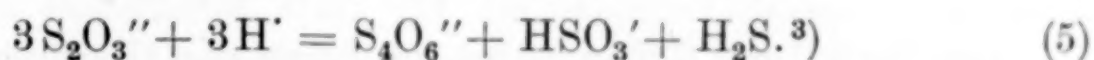
<sup>1)</sup> F. FOERSTER u. Gg. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 1.



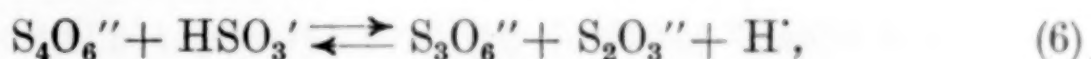
BASSETT, DURRANT<sup>1)</sup> und HANSEN<sup>2)</sup> vertreten von der vorstehenden abweichende Ansichten über die Vorgänge in den sauren Thiosulfatlösungen. Die Forscher sind nämlich der Meinung, daß der Hauptteil des in einer Lösung vorhandenen Thiosulfates von vornherein in Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelmetallverbindungen und Polythionat zerfalle. Diesem Zerfall soll die Hauptmenge der Polythionate ihre Entstehung verdanken. Die Formulierung der Zerfallsreaktion ist bei den einzelnen Autoren etwas verschieden. Nach BASSETT und DURRANT handelt es sich um eine Spaltung in Schwefelwasserstoff und Trithionat:



nach HANSEN um eine solche in Schwefelwasserstoff und Tetrathionat:

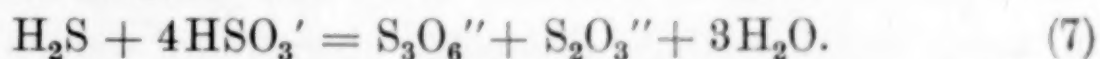


Die Reaktionen (4) und (5) sagen aber nicht wesentlich verschiedenes aus, weil es infolge des in Polythionatlösungen herrschenden Gleichgewichtes:



das bei niedriger Acidität rechtsseitig, bei hoher Azidität linksseitig liegt, nur von der Säurekonzentration abhängt, ob einmal Trithionat nach (4), das andere Mal Tetrathionat nach (5) in der Lösung erhalten bleibt.

Wenn nun tatsächlich im Sinne der Auffassung von BASSETT, DURRANT und HANSEN der Hauptteil des Thiosulfates nach den Gleichungen (4) oder (5) zerfiele, so müßte bei Anwendung eines Thiosulfatüberschusses viel mehr Schwefelwasserstoff entstehen, als zur Fällung der Metallsalze notwendig ist. Nur in der Nähe der neutralen Lösung hat ein Teil des Schwefelwasserstoffs die Möglichkeit mit dem nach (5) entstandenen Bisulfit rasch unter Trithionatbildung weiterzureagieren:



In Lösungen, deren Wasserstoffionenkonzentration über die Bisulfitazidität hinausgeht, verlaufen die Umsetzungen zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure langsam. In diesen Lö-

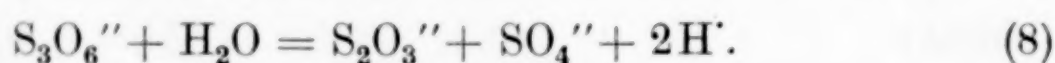
<sup>1)</sup> H. BASSETT u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. London 1927, 1401.

<sup>2)</sup> CH. J. HANSEN, Ber. 66 (1933), 1000.

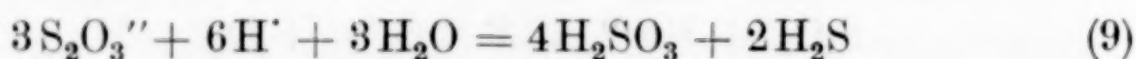
<sup>3)</sup> Diese Reaktionsgleichung wurde schon von G. VORTMANN [Ber. 22 (1889), 2311] zur Erklärung der Reaktion zwischen Thiosulfat und Arsensalz herangezogen.

sungen sollte also mit zunehmender Säurekonzentration eine immer weitergehende Fällung der Metallsulfide erfolgen. Die Versuche zeigen jedoch, daß die Sulfidfällung im Gegenteil mit zunehmender Azidität abnimmt. Die Hypothesen von BASSETT, DURRANT und HANSEN, gegen welche sich auch noch andere Einwände erheben lassen<sup>1)</sup>, können also nicht richtig sein.

Die Reaktionen zwischen den Polythionaten und den Metallsalzen sind in chemischer Hinsicht vorläufig nicht genau untersucht. Festgestellt ist nur, daß bei diesen Reaktionen neben anderen Umsetzungsprodukten Sulfat entsteht, während die Umsetzung zwischen Thiosulfat und Metallsalz sulfatfreie Lösungen liefert. Sulfat ist ein Hydrolyseprodukt des Trithionates:



Der Zerfall des Trithionates im Sinne der Gleichung (8) erfolgt schon in schwach saurer Lösung, die Sulfidbildung dürfte durch weiteren Zerfall des nach (8) gebildeten Thiosulfates entsprechend der Bruttoreaktion:



[Summe von (1) und (3)] zustandekommen.

Tetrathionat und die höheren Polythionate sind in Lösungen mittlerer Azidität beständig, erst durch verhältnismäßig konzentrierte Säuren werden sie unter Bildung verschiedener Zersetzungsprodukte angegriffen. Intermediär entsteht dabei sehr wahrscheinlich Trithionat, das in Anwesenheit der Metallsalze wie eben angegeben, weiter reagieren dürfte.

Salzsäure unterscheidet sich in ihrer zersetzenden Wirkung auf die Polythionate nicht von Schwefel- oder Perchlorsäure. Wenn die Fällung der Metallsulfide trotzdem in salzsaurer Lösung viel unvollständiger ist als in den Lösungen der Sauerstoffsäuren, so dürfte dies damit zu erklären sein, daß Arsen und Antimon durch Salzsäure in wenig reaktionsfähige Komplexe übergeführt werden.

In der älteren Literatur findet sich wiederholt die Angabe, daß Arsen und Antimon durch Thiosulfat aus saurer Lösung in der Hitze quantitativ als Sulfide gefällt werden, und zwar soll die Arsenfällung

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. F. FOERSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 61; F. FOERSTER u. GG. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 1; A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 341; F. PRAKKE u. E. STIASNY, Rec. Trav. Pays-Bas **52** (1933), 615.



stets, die Antimonfällung dann vollständig sein, wenn nicht zu konzentrierte Salzsäure angewendet wird.<sup>1)</sup> Nach unseren Versuchen sind aber Arsen- und Antimonfällung sehr von der Azidität abhängig und nur in Ausnahmefällen quantitativ. Die abweichenden Befunde sind sehr wahrscheinlich auf Verschiedenheiten in der Arbeitsweise zurückzuführen. In unseren Versuchen versetzten wir die saure Metallsalzlösung auf einmal mit dem gewünschten Überschuß an Thiosulfat und überließen das Gemisch in der Hitze sich selbst. Da die genannten Autoren die Abscheidung der Metallsulfide für Zwecke der Analyse im Auge hatten, verfahren sie sehr wahrscheinlich so, daß sie die Thiosulfatlösung in kleinen Anteilen zu der heißen angesäuerten Metallsalzlösung zufließen ließen, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr ergab. Wir überzeugten uns, daß man auf diesem Wege tatsächlich auch bei ungünstiger Säurekonzentration eine vollständige Abscheidung von Arsensulfid erzielt, wenn man nur den Thiosulfatzusatz hinreichend oft wiederholt. Der große Unterschied in den Ergebnissen der beiden Fällungsarten beruht offenbar darauf, daß das Thiosulfat bei der Fällung in einem Guß bereits in die nicht reagierenden Polythionate übergeführt wird, bevor ein großer Teil des Arsens unter Sulfidbildung reagiert hat, während bei der portionenweisen Fällung immer wieder unverändertes Thiosulfat mit dem Metallsalz in Berührung kommt und daher auch die letzten Reste desselben schließlich in Sulfid verwandelt werden können.

#### Versuchsteil

Arsen und Antimon kamen meist in fünfwertiger Form zur Anwendung. Wie wir uns überzeugten, werden die Metalle unter den Versuchsbedingungen durch Thiosulfat in saurer Lösung schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ zu der dreiwertigen Stufe reduziert<sup>2)</sup>, die weiteren Umsetzungen vollziehen sich also mit den dreiwertigen Metallen. Man löste ungefähr 20 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (etwa 0,06 Mole) bzw. 25 g  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{aq}$  (etwa 0,05 Mole) im Liter Wasser und stellte den genauen Gehalt der Lösungen gravimetrisch durch Überführen in  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  bzw. in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fest. Einige Versuche

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. C. HIMLY, Lieb. Ann. **43** (1842), 150; H. VOHL, Lieb. Ann. **96** (1855), 237; J. W. SLATER, Chem. Gaz. **1855**, 369; Jb. **1855**, 306; A. ORLOWSKI, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **1883** (1), 32; Ber. **16** (1883), 807; Z. analyt. Chem. **22** (1883), 357; G. VORTMANN, Monatsh. **7** (1886), 418; Ber. **22** (1889), 2307.

<sup>2)</sup> Vgl. auch R. M. CHAPIN, J. Agric. Res. **1** (1914), 515; A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 370.

wurden auch mit  $n/10\text{-As}_2\text{O}_3$ -Lösung ausgeführt, deren Gehalt jodometrisch kontrolliert wurde.

Die Thiosulfatlösung enthielt  $250\text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $= 1\text{ Mol}$ ) im Liter.

In etwa  $150\text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkölbchen mischte man  $10\text{ cm}^3$  Arsen- oder Antimonlösung, wenn notwendig, unter Zugabe von Wasser, mit  $10\text{--}20\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung und wechselnden Mengen Säure derart, daß das Gesamtflüssigkeitsvolumen stets  $100\text{ cm}^3$  betrug. Man überließ die gefüllten Kölbchen entweder lose verkorkt bei Raumtemperatur durch  $1\text{--}2$  Tage sich selbst oder man verschloß sie mit Stöpsel und Rückflußkühler und erhielt den Inhalt durch  $\frac{1}{2}\text{--}1$  Stunde über kleiner Flamme im schwachen Sieden. Das abgeschiedene Arsensulfid wurde entweder nach Extraktion mit Schwefelkohlenstoff direkt gewogen oder löste man es in Brom und führte in  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  über, das gewogen wurde. Antimonsulfidhaltige Niederschläge erhitzte man auf  $280\text{--}300^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom und wog als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

In den folgenden Diagrammen sind die in den Niederschlägen befindlichen Mengen Arsen oder Antimon in Prozenten der Gesamtmenge angegeben.

#### Fällungskurven des Arsensulfides

Die Versuche wurden in salzsaurer Lösung bei Raumtemperatur und in der Siedehitze, in schwefelsaurer Lösung nur in der Siedehitze ausgeführt. In den Versuchen bei Raumtemperatur blieben die Lösungen vor dem Filtrieren etwa 24 Stunden stehen, in den übrigen Versuchen hielt man die Flüssigkeiten durch 1 Stunde in schwachem Sieden. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben.  $100\text{ cm}^3$  Lösungsgemisch enthielten bei den Versuchen der Kurve I  $10\text{ cm}^3$   $0,1011\text{ n-As}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{ cm}^3$   $1\text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $1\text{--}80\text{ cm}^3$   $10\text{ n-HCl}$ , bei den Versuchen der Kurven II und III  $10\text{ cm}^3$   $0,1326\text{ n-Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $10\text{--}12\text{ cm}^3$   $1\text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $0,6\text{--}90\text{ cm}^3$   $10\text{ n-HCl}$  bzw.  $0,3$  bis  $100\text{ cm}^3$   $16,2\text{ n-H}_2\text{SO}_4$ .

Beim Zusammenmischen der Lösungskomponenten macht sich deutlicher Geruch nach  $\text{H}_2\text{S}$  bemerkbar, er bleibt in  $0,1\text{ n-Säure}$  bei Raumtemperatur lange Zeit erhalten, in den stärker sauren Lösungen wird er bald durch den immer stärker werdenden Geruch nach  $\text{SO}_2$  verdrängt. Die Lösungen, welche etwa  $0,1\text{ n-HCl}$  oder  $0,05\text{--}0,2\text{ n-H}_2\text{SO}_4$  enthalten, trüben sich sehr rasch unter Abscheidung von  $\text{As}_2\text{S}_3$ , in  $0,2\text{--}1\text{ n-HCl}$  oder  $0,4\text{--}2\text{ n-H}_2\text{SO}_4$  bleiben die



Flüssigkeiten bei Raumtemperatur bis zu etwa 10 Minuten klar und farblos, bevor die Trübung einsetzt, in den stärker sauren Lösungen folgt wieder ein Gebiet der raschen Niederschlagsbildung, in 8 n-HCl kristallisiert sofort reichlich NaCl aus, die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb, bleibt aber bei Raumtemperatur durch mehrere Stunden vollkommen klar, in 13 n- oder stärkerer Schwefelsäure unterbleibt die Fällung des Natriumsalzes, sonst verhält sich die Flüssigkeit wie die Lösung in 8 n-HCl. In der Wärme erfolgen die Fällungen naturgemäß viel rascher als bei Raumtemperatur. Die aus den schwach sauren Lösungen schließlich abgeschiedenen Nieder-

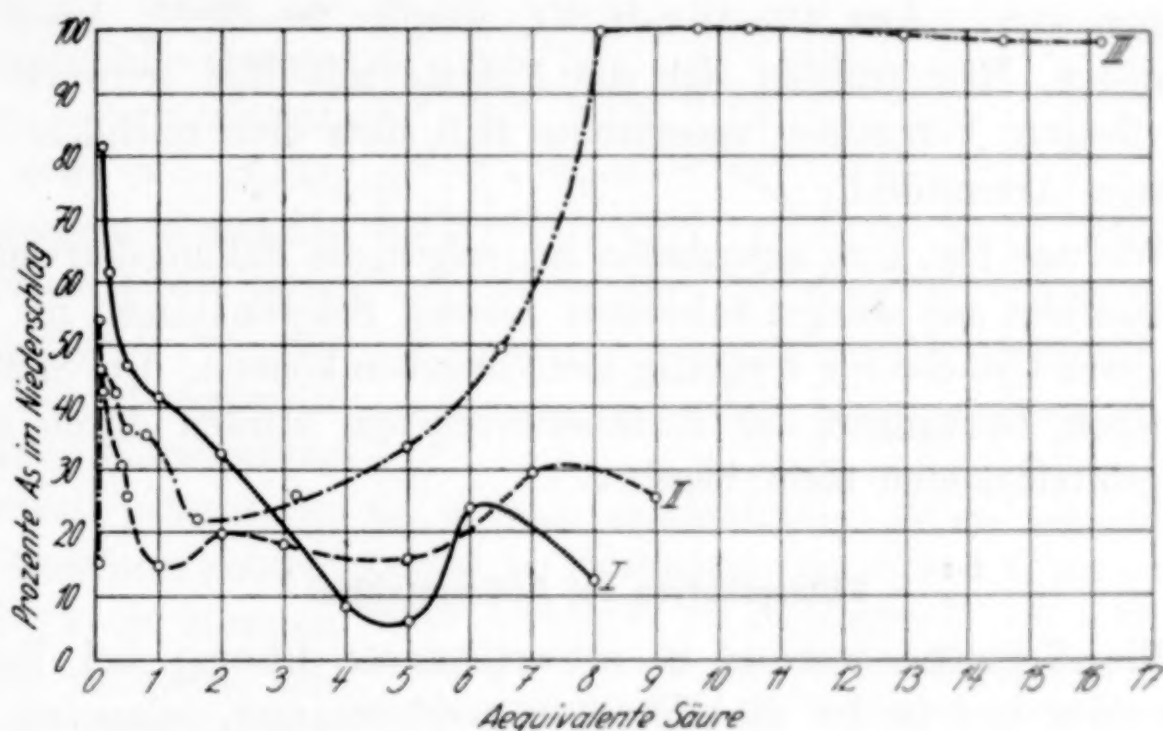


Fig. 1. Arsensulfidfällung: I aus salzsaurer Lösung bei Raumtemperatur, II aus salzsaurer Lösung in der Siedehitze, III aus schwefelsaurer Lösung in der Siedehitze

schläge enthalten neben  $\text{As}_2\text{S}_3$  verhältnismäßig wenig Schwefel, der durch Extraktion der wasserfrei gemachten Niederschläge mit Schwefelkohlenstoff weitgehend entfernt werden kann. Mit zunehmender Azidität werden die Niederschläge immer schwefelreicher, die Fällungen aus den sehr stark sauren Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur gallertartig, sie verstopfen die Filterporen, die Filtrate trüben sich immer wieder, in der Hitze fließen diese Niederschläge unter der Fällungsflüssigkeit zu Tropfen zusammen, die beim Abkühlen glasig erstarren. Nach DEINES<sup>1)</sup> ist der Schwefel in diesen Niederschlägen in Form eines hoch geschwefelten Wasserstoffpersulfides vorhanden. Da die Entfernung des Schwefels mit  $\text{CS}_2$

<sup>1)</sup> O. VON DEINES, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 183.

hier nicht möglich ist, löste man die Niederschläge in Brom und führte das Arsen in  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_3$  über.

Die von den Sulfidfällungen abfiltrierten Flüssigkeiten enthalten auch bei den niedrigsten Aziditäten viel Pentathionat (starke Fällung mit  $\text{NaOH}$ ),  $\text{BaCl}_2$  gibt in den bei Raumtemperatur ausgeführten Versuchen bis zu etwa 6 n-HCl keine oder nur eine sehr schwache Trübung, erst in etwa 8 n-HCl ist reichlich Sulfat nachzuweisen.

Die Fällung des Arsensulfides ist nur aus 8—10,5 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Hitze quantitativ, die Filtrate von den Sulfidniederschlägen blieben in diesen Versuchen auf Zusatz von Schwefelwasserstoff vollkommen klar. Aus 13—16 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 98—99 % Arsen abgeschieden. Hier trübten sich die Filtrate mit  $\text{H}_2\text{S}$  schwach. In den übrigen Versuchen verursachte  $\text{H}_2\text{S}$  stets eine reichliche Fällung von Arsensulfid.

Wie aus Fig. 1 zu entnehmen ist, zeigen die Fällungskurven des Arsensulfides aus stärker salzsaurer Lösung Schwankungen im Verlauf, deren Ursache wir vorläufig nicht angeben können. Die S. 258ff. gegebenen Deutungen der Reaktionsvorgänge werden durch diese Unregelmäßigkeiten nicht berührt.

#### Fällungskurven des Antimonsulfides

Die Versuche wurden in schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur und in der Siedehitze, in perchlorsaurer, salzsaurer und essigsaurer Lösung nur in der Siedehitze ausgeführt. Man erhielt die Lösungen im allgemeinen  $\frac{1}{2}$  Stunde im schwachen Sieden. Die Erhitzungsdauer hat übrigens nur in stark saurer Lösung einen kleinen Einfluß auf die Resultate, in 13 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  z. B. lösen sich etwa 12 % des zunächst gefällten Antimonsulfides bei einstündigem Erhitzen wieder auf. In den bei Raumtemperatur ausgeführten Versuchen bleiben die Lösungen vor dem Filtrieren etwa 52—70 Stunden stehen.

Die durch die Kurven IV, V, VI, VII wiedergegebenen Versuche sind mit je 10 cm<sup>3</sup> etwa 0,2 n- $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , 10—12 cm<sup>3</sup> 1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und wechselnden Mengen Säure ausgeführt, in den Versuchen der Kurve V' ist die Thiosulfatkonzentration auf das dreifache erhöht.

Wie bei Arsen tritt auch hier beim Zusammenmischen der Lösungsbestandteile Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, der mit zunehmender Azidität immer rascher durch den Geruch nach schwefeliger Säure verdrängt wird. Die Flüssigkeiten trüben sich in An-



wesenheit von Antimon im allgemeinen rascher als in Anwesenheit von Arsen. Zunächst entsteht immer ein gelber Niederschlag von Schwefel, erst später fängt Antimon an mit auszufallen. Die Farbe des Antimonniederschlags ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Die aus schwefelsaurer Lösung gefällten Niederschläge sind bei den niedrigsten Säurekonzentrationen dunkel

braunrot bis hochrot gefärbt (Antimonoxysulfid?), mit steigender Azidität treten zunächst hellere — orangerote bis orange-gelbe — Farbtöne auf, von etwa 8 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  angefangen nimmt die Farbtiefe wieder zu, in 13 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist der bei Raumtemperatur gefällte Niederschlag braunrot gefärbt, in der Siedehitze geht er nach 15—30 Minuten in die schwarze kristalline Modifikation des Antimonsulfides

über. In perchlorsaurer Lösung liegen die Verhältnisse ähnlich, die schwarze Modifikation tritt aber bei der hier angewendeten höchsten Säurekonzentration (5,6 n- $\text{HClO}_4$ ) noch nicht auf. In salzsaurer Lösung folgen die Farbenübergänge einander viel rascher als in den Lösungen der Sauerstoffsäuren. Der aus 0,05 n-HCl gefällte Niederschlag ist dunkelrot, aus 0,1 n-HCl scheidet sich etwas helleres Sulfid ab, dann tritt bereits Farbvertiefung ein, von 0,3 n-HCl angefangen wird der Niederschlag in der Siedehitze rasch schwarz und kristallinisch.

In den Filtraten der Sulfidniederschläge ist mit NaOH (+ Seignettesalz) stets Pentathionat nachzuweisen, Sulfat tritt nur in den stark sauren Flüssigkeiten (4,5—5,6 n- $\text{HClO}_4$ ) auf.

Antimonsulfid scheidet sich aus den schwach sauren Flüssigkeiten im allgemeinen vollständiger ab als Arsensulfid. Dies dürfte mit dem Schwefligsäuregehalt der hier untersuchten Lösungen zu-

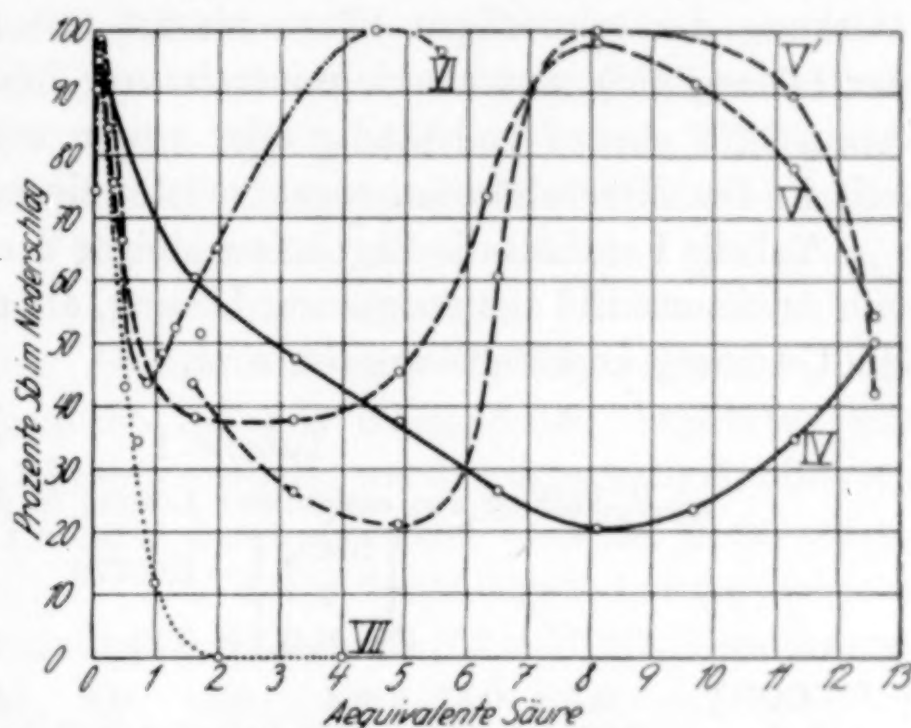


Fig. 2. Antimonsulfidfällung: IV aus schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur, V und V' aus schwefelsaurer Lösung in der Siedehitze (V mit 0,12 Molen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$ , V' mit 0,36 Molen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$ ), VI aus perchlorsaurer, VII aus salzsaurer Lösung in der Siedehitze

sammenhängen. Man weiß, daß Arsensulfid in schwefliger Säure viel leichter löslich ist als Antimonsulfid.<sup>1)</sup> Ebenso ist bekannt, daß verhältnismäßig kleine Zusätze von schwefliger Säure die Fällung des Arsensulfides aus schwach sauren Thiosulfatlösungen stark herabsetzen oder sogar verhindern, während die Fällung des Antimonsulfides viel weniger beeinträchtigt wird.<sup>2)</sup> Die fällungshindernde Wirkung der schwefligen Säure nimmt mit zunehmender Azidität der Lösung ab<sup>3)</sup>, aus stark mineralsaurer Lösung scheidet sich also Arsensulfid ebenso vollständig oder wegen seiner kleineren Löslichkeit in den Mineralsäuren, sogar vollständiger ab als Antimonsulfid.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einiger Versuche über die Fällung von Antimonsulfid aus essigsaurer Lösung, die mit je 10 cm<sup>3</sup> 0,0776 n-SbCl<sub>5</sub>-Lösung angestellt worden sind.

Tabelle 1

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fällung aus essigsaurer Lösung in der Siedehitze

$$\left[ \frac{\text{SbCl}_5}{2} \right] = 0,00776$$

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0,12$$

[CH <sub>3</sub> COOH]	0,1	0,17	0,3	0,4	0,8	1,0	1,3	2,3	3,0
g Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,0641	0,0657	0,0659	0,0662	0,0659	0,0658	0,0644	0,0648	0,0650

Die angewendete Antimonsalzlösung entspricht 0,0659 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Man sieht, daß dieser Wert bei der Fällung aus 0,17—1,0 n-Essigsäure erreicht wird. Die Filtrate der Sulfidniederschläge erwiesen sich in diesen Fällen bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff als antimonfrei, in den anderen Versuchen waren im Filtrat Spuren Antimon nachweisbar. Die Antimonfällung aus etwa 0,3 n-Essigsäure ist auch quantitativ, wenn die Antimonsalzkonzentration gegenüber den in der Tabelle angegebenen Verhältnissen auf das dreifache erhöht oder die Thiosulfatmenge auf die Hälfte erniedrigt wird.

#### Einwirkung der Polythionate auf die Metallsalze

Die Versuche wurden teils mit einem Gemische von Penta- und Tetrathionat (etwa 70% K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> · 1,5 H<sub>2</sub>O und 30% K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), teils mit

<sup>1)</sup> Vgl. R. BUNSEN, Lieb. Ann. **106** (1859), 1; **192** (1878), 305; L. F. NILSON, Z. analyt. Chem. **16** (1877), 417; **18** (1879), 165; CH. J. HANSEN, Ber. **66** (1933), 1000.

<sup>2)</sup> A. CARNOT, Compt. rend. **103** (1886), 343; A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 337.

<sup>3)</sup> A. KURTENACKER u. I. A. IVANOW, l. c.; F. FOERSTER u. GG. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 1.



reinem Kaliumtrithionat ausgeführt. Man löste 1—3 g Polythionat in Wasser, fügte 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,13 n-Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> oder 0,2 n-K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung und so viel Säure zu, daß das Gesamtflüssigkeitsvolumen 100 cm<sup>3</sup> betrug. Das Gemisch wurde wie bei den oben angeführten Versuchen in kleinen Erlenmeyerkölbchen zum Sieden erhitzt. In Parallelversuchen erhitzte man die saure Polythionatlösung ohne Zusatz der Metallsalze.

Tetra- und Pentathionat sind gegen verdünnte Mineralsäuren recht beständig. In 0,08—3,2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in 0,1—1 n-HClO<sub>4</sub> blieb die Penta-Tetrathionatlösung in Abwesenheit der Metallsalze in der Siedehitze durch 25—40 Minuten klar, dann trat eine geringfügige Trübung von Schwefel auf, die sich innerhalb des durch weitere 30 Minuten fortgesetzten Siedens nur unwesentlich vermehrte. Als man das Polythionatgemisch bei den angegebenen Aziditäten mit Arsen- oder Antimonsalzlösung erhitzte, wurden innerhalb 60 Minuten außer der schwachen Trübung durch Schwefel keinerlei Zersetzungserscheinungen beobachtet. Aus der arsenhaltigen Lösung begann erst bei mehr als einstündigem Kochen in 3,2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spurenweise Arsensulfid auszufallen, die antimonhaltigen Lösungen schieden selbst bei viel längerer Kochdauer kein Metallsulfid ab.

In 8 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in 4,5 n-HClO<sub>4</sub> wird die metallsalzfremde Penta-Tetrathionatlösung sofort beim Aufkochen trüb und scheidet unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> und Bildung von Sulfat in wenigen Augenblicken große Mengen gelben Niederschlages ab, der nach DEINES (l. c.) aus hoch geschwefeltem Wasserstoffpersulfid besteht. In Abwesenheit der Metallsalze folgt unter diesen Bedingungen dem ersten Auftreten der gelben Trübung unmittelbar die Abscheidung der Metallsulfide. Sie ist bei Arsen in ganz kurzer Zeit quantitativ, bei Antimon ergaben die Filtrate auf Zusatz von Schwefelwasserstoff noch eine geringfügige Trübung von Antimonsulfid. Bemerkenswert ist, daß die Polythionatlösungen während der Abscheidung der Metallsulfide stark nach Schwefelwasserstoff riechen.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen Polythionat und Metallsalz nicht stattfindet, die Metallsulfide entstehen offenbar erst aus Zersetzungsprodukten der Polythionate, die sich unter dem Einfluß der Wasserstoffionen bilden (vgl. S. 262).

Ebenso wie durch starke Schwefel- oder Perchlorsäure werden Tetra- und Pentathionat auch durch 7 n-HCl in der Siedehitze zersetzt. Als man die Polythionatlösung aber in 7 n-HCl mit Arsenit-

lösung durch  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzte, schieden sich neben viel Schwefel nur etwa 0,002 g  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $= 3\%$  der Gesamtmenge) ab. Aus Antimon-salzlösung fiel überhaupt kein Metallsulfid aus.

Trithionat ist im Gegensatz zu den höheren Polythionaten gegen Wasserstoffionen empfindlich. Schon in verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in der Wärme rasch unter Bildung verschiedener Zersetzungsprodukte.<sup>1)</sup> Dementsprechend ergaben die mit den Metallsalzen angestellten Versuche, daß in 0,1 n-Schwefel- oder Perchlorsäure schon nach kurzem Aufkochen starke Abscheidung von Arsen- oder Antimonsulfid erfolgt. Aus 2 n- $\text{HClO}_4$  fiel bereits das gesamte Arsen als Sulfid aus, bevor Siedehitze erreicht war.

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. ABEGG's Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 577.

**Brünn**, Deutsche technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1933.



## Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der „verkehrten Welt“ bei induzierten Reaktionen

VON KARL GLEU

Bei induzierten Reaktionen beobachtet man häufig die Tatsache, daß eine Reduktion vor sich geht nach Zusatz eines Oxydationsmittels bzw. umgekehrt, daß eine Oxydation mit Hilfe eines reduzierenden Stoffes erreicht wird. Diese Erscheinung ist von WILHELM OSTWALD treffend als „verkehrte Welt“ bezeichnet worden. An sich sind solche Fälle in der Chemie sehr zahlreich, aber die meisten derartigen Reaktionen eignen sich wenig für die Demonstration vor einem größeren Auditorium. Es dürfte deshalb nicht unerwünscht sein, einen weiteren instruktiven Versuch dieser Art kennenzulernen.

Vor kurzer Zeit ist ein neues Verfahren zur Titration von arseniger Säure mit Cerisulfat beschrieben worden.<sup>1)</sup> Die Reaktion wird vorgenommen bei Gegenwart einer Spur Osmium-tetroxyd als Katalysator. Während der Oxydation mit Cerisulfat unter diesen Bedingungen tritt dauernd eine Reduktionswirkung auf, die leicht an der Reduktion der oxydierten Stufe des Indikators, des Ferriins<sup>2)</sup>, zu erkennen ist. Diese induzierte Reduktionswirkung kann man sehr gut für die maßanalytische Chloratbestimmung nutzbar machen.<sup>3)</sup> Aber es gibt auch Fälle, bei denen dieselbe induzierte Reduktionswirkung für die maßanalytische Praxis von Nachteil ist.

Eine erste derartige Erscheinung wurde bei dem Versuch beobachtet, Chromsäure neben Vanadinsäure zu bestimmen durch Reduktion der Chromsäure mit arseniger Säure im Überschuß und Rücktitration mit Cerisulfat nach dem neuen Verfahren. Chromsäure wird durch arsenige Säure sehr schnell, Vanadinsäure aber überhaupt nicht reduziert. Auch durch die Gegenwart einer Spur Osmium-tetroxyd werden diese Verhältnisse nicht wesentlich geändert, so daß also die Chromsäurebestimmung neben Vanadinsäure

<sup>1)</sup> K. GLEU, erscheint etwa gleichzeitig in der Z. analyt. Chem.

<sup>2)</sup> Ferriin = Abkürzung für den Ferri-ortho-Phenantrolinkomplex  $[\text{Fe phen}_3]^{+++}$ .

<sup>3)</sup> K. GLEU, erscheint etwa gleichzeitig in der Z. analyt. Chem.

auf die angedeutete Weise ausführbar sein sollte. In Wirklichkeit gelingt die Titration in dieser Form aber nicht, weil während der Rücktitration der arsenigen Säure, also bei Zusatz des oxydierenden Cerisulfats, die Vanadinsäure zum Teil zu 4-wertigem Vanadin reduziert wird.

Von dieser Tatsache kann man sich auch qualitativ leicht überzeugen, indem man eine Spur Osmium-tetroxyd einem Gemisch aus arseniger Säure und Vanadinsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung zusetzt und nun tropfenweise Cerisulfatlösung einlaufen läßt. Dabei schlägt die zu Anfang vorhandene gelbe Farbe des 5-wertigen Vanadins nach grün um, indem die Mischfarbe aus dem gelben 5-wertigen und dem blauen 4-wertigen Vanadin entsteht. Eine rein blaue Lösung von Vanadylsulfat erhält man auf diese Weise nicht; das ist auch nicht zu erwarten, denn das Cerisulfat wirkt nicht nur in induzierter Reaktion reduzierend auf das 5-wertige Vanadin, sondern auch normal oxydierend auf die 4-wertige Stufe, so daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen 4-wertigem und 5-wertigem Vanadin ausbilden wird.

Es ist aber sofort klar, daß die Reduktion zu 4-wertigem Vanadin praktisch quantitativ sein muß, wenn man ein Oxydationsmittel verwendet, daß wohl die arsenige Säure bei Gegenwart von Osmium-tetroxyd zu oxydieren vermag, das aber außerstande ist, auf Vanadylsulfat, wenigstens in kürzerer Zeit, einzuwirken. Ein solches Oxydationsmittel stellt die Chlorsäure dar, mit der man die induzierte Reduktion der Vanadinsäure ausgezeichnet zur Anschauung bringen kann.

Als Vorlesungsversuch läßt sich dieses Beispiel der „verkehrten Welt“ in folgender Form ausführen: In einen Erlenmeyer von 1 Liter Inhalt gießt man  $250\text{ cm}^3$  2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $50\text{ cm}^3$  m/10- $\text{NaVO}_3$ . Dabei entsteht die gelbe Farbe des 5-wertigen Vanadins in saurer Lösung. Nach Zusatz von  $40\text{ cm}^3$  n/2- $\text{As}_2\text{O}_3$  bleibt die gelbe Farbe bestehen, da arsenige Säure nicht imstande ist, Vanadinsäure zu reduzieren. Weiter fügt man 5 Tropfen m/100- $\text{OsO}_4$  hinzu, wobei keine Farbänderung eintritt, denn eine Reduktion der Vanadinsäure durch arsenige Säure auch bei Gegenwart der Katalysators spur geht nicht vor sich, wenigstens nicht in kürzerer Zeit. Endlich wird dieses Gemisch mit  $150\text{ cm}^3$  n/10-(m/60)- $\text{KClO}_3$  versetzt, worauf sich die Lösung innerhalb einer Sekunde rein blau färbt unter Bildung von Vanadylsulfat. Durch Zusatz des oxydierenden Chlorats hat man also die Reduktion der gelben Vanadinsäure zur blauen Stufe des 4-wertigen Vanadins erreicht.

*Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, im Oktober 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1933.

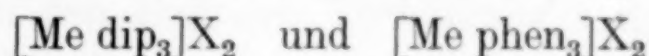


## Dipyridyl- und phenanthrolinhaltige Komplexsalze zweiwertiger Metalle

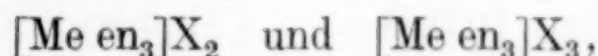
VON P. PFEIFFER UND FR. TAPPERMANN

Seit der Auffindung der Komplexverbindungen des  $\alpha$ -Dipyridyls und o-Phenanthrolins mit Salzen zweiwertiger Metalle durch FR. BLAU<sup>1)</sup> im Jahre 1898 sind zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, so daß wir uns heute schon ein ganz gutes Bild von der komplexbildenden Kraft der beiden Amine machen können.

Eine Übersicht der Salze der beiden wichtigen Typen:

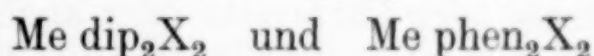


zeigt nun die auffallende Tatsache, daß sie, im Gegensatz etwa zu den Triäthylendiaminsalzen:



die häufig wasserfrei sind oder nur wenige Moleküle Wasser enthalten, durch einen hohen Gehalt an Wasser ausgezeichnet sind.

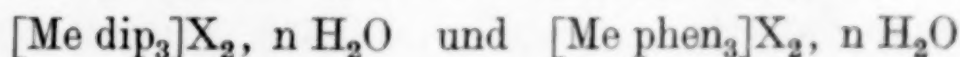
Mit der Frage nach der Struktur dieser Komplexsalzhydrate wollen wir uns zunächst befassen; dann soll auf einige Verbindungen eingegangen werden, die den niedrigeren Typen:



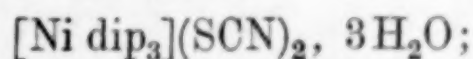
entsprechen, von denen die des Nickels und Mangans besonderes Interesse beanspruchen.

### Hydrate der Komplexsalze mit 3 Molekülen Dipyridyl bzw. Phenanthrolin

Unter den Metallsalzhydraten der beiden Typen:



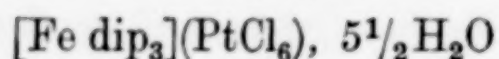
befindet sich nur ein einziges, das mit Sicherheit weniger als 6 Moleküle Wasser enthält. Es handelt sich um das von MORGAN und BURSTALL<sup>2)</sup> dargestellte Rhodanid:



<sup>1)</sup> FR. BLAU, Monatsh. 19 (1898), 647.

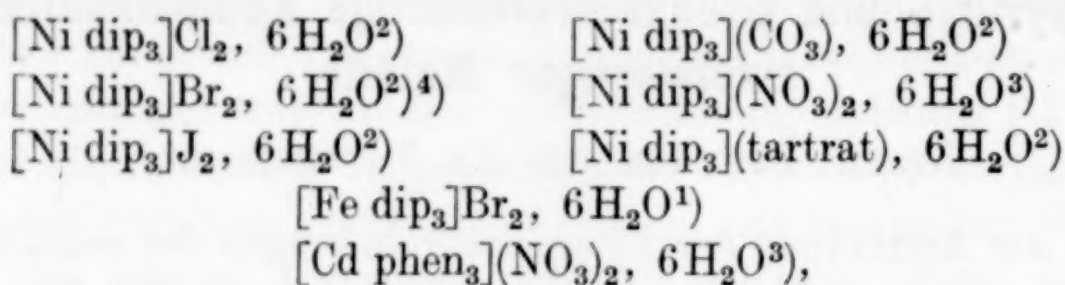
<sup>2)</sup> G. T. MORGAN u. FR. H. BURSTALL, Journ. chem. Soc. London 1931, 2213.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 215.

das von BLAU<sup>1)</sup> beschriebene Chloroplateat:

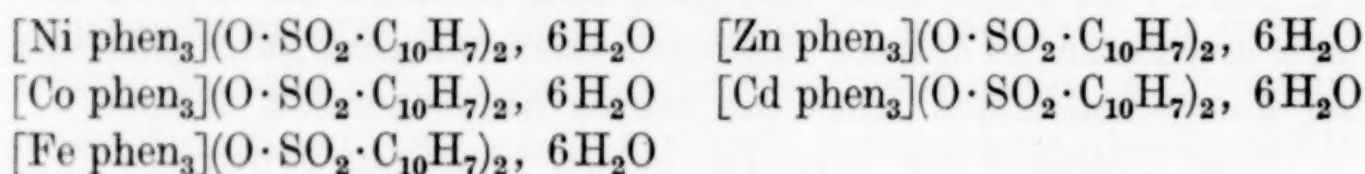


ist zweifellos ein Hexahydrat, welches schon etwas verwittert ist.

Von Hexahydraten habe ich in der Literatur die folgenden gefunden:

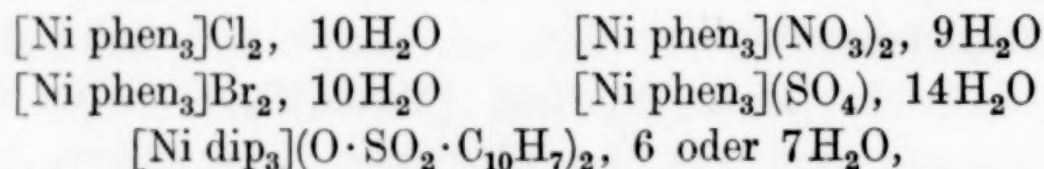


denen wir noch die  $\beta$ -Naphthalinsulfonate:



hinzufügen können.

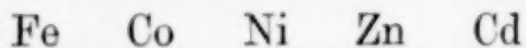
Höhere Hydrate erhielten wir in folgenden Fällen:



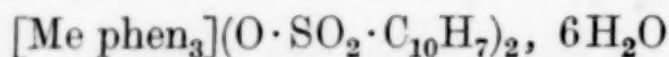
denen sich noch eine Anzahl älterer Beispiele anschließen.

Aus dieser Übersicht geht ohne weiteres hervor, daß der hohe Wassergehalt unserer Komplexsalze nicht etwa durch das Vorhandensein bestimmter negativer Reste bedingt ist. Ganz gleichgültig ob wir Halogenide, Nitrate oder Carbonate oder auch Salze von Carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren vor uns haben, stets beträgt der Wassergehalt 6 oder mehr Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dabei scheint der Zahl 6 eine besondere Bedeutung zuzukommen. Die Tatsache, daß den Naphthalinsulfonaten mit den Zentralatomen



die allgemeine Formel



<sup>1)</sup> FR. BLAU, l. c.

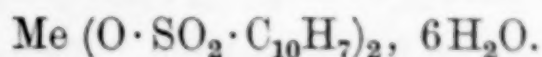
<sup>2)</sup> G. T. MORGAN u. FR. H. BURSTALL, l. c.

<sup>3)</sup> P. PFEIFFER u. K. QUEHL, Ber. **64** (1931), 2667; **65** (1932), 560; P. PFEIFFER u. Y. NAKATSUKA, Ber. **66** (1933), 415.

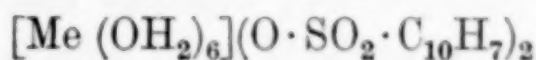
<sup>4)</sup> Nach G. T. MORGAN u. FR. H. BURSTALL; BLAU nimmt  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , PFEIFFER  $7\text{H}_2\text{O}$  an.



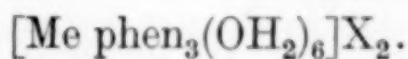
zukommt, erinnert lebhaft an den früheren Befund<sup>1)</sup>, daß die phenanthrolinfreien Naphthalinsulfonate der gleichen Metalle ebenfalls Hexahydrate sind:



Da nun diese Hexahydrate, von denen Übergangsreihen zu den Triäthylendiaminmetallsalzen existieren, nachgewiesenermaßen als Hexaquosalze:



aufgefaßt werden müssen, ihre Wassermoleküle also zum positiven komplexen Radikal gehören, so liegt es nahe anzunehmen, daß das gleiche auch für die Hexahydrate der Triphenanthrolinsalze gilt, sie also folgendermaßen geschrieben werden müssen:

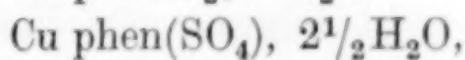
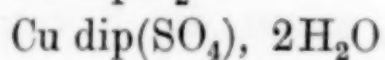
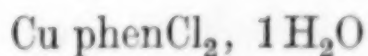
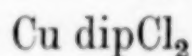


Das würde aber heißen, daß wir in diesen Komplexsalzen, und entsprechend auch in den analogen Verbindungen der Dipyridylreihe, um das zentrale Metallatom eine erste Hülle von 6 Stickstoffatomen (der Phenanthrolinmoleküle) und um diese eine zweite Hülle von 6 Sauerstoffatomen (der Wassermoleküle) haben, wobei es eine Frage sekundärer Art ist, ob sich die 6 Wassermoleküle zwischen oder außerhalb der Ringe der Phenanthrolinmoleküle befinden.

Über die Bindung der in vielen phenanthrolinhaltigen Komplexsalzen vorhandenen „überschüssigen“ Wassermoleküle kann nichts mit Bestimmtheit gesagt werden; vielleicht befinden sich diese in den Bindungssphären der negativen Reste.

#### Komplexsalze mit 2 Molekülen Dipyridyl bzw. Phenanthrolin

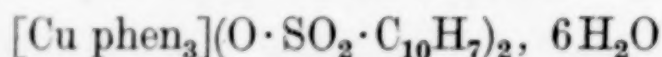
Während sich bei den Metallen Fe, Co, Ni, Zn und Cd leicht Tri-dipyridyl- und Tri-phenanthrolinkomplexsalze darstellen lassen, scheinen solche beim Kupfer nicht zu existieren. So beschreibt BLAU die 4 Komplexsalze:



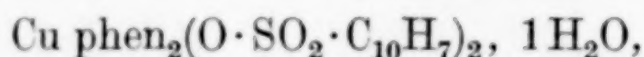
die auf ein Kupferatom nur ein Molekül des Diamins enthalten.

<sup>1)</sup> FR. EPHRAIM, Ber. 51 (1918), 644; FR. EPHRAIM u. A. PFISTER, Helv. chim. Acta 8 (1925), 229; FR. EPHRAIM u. E. SEGER, Helv. chim. Acta 8 (1925), 724; P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN u. T. INOUE, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 346; P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN u. R. HANSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 128 (1930), 47; P. PFEIFFER, S. V. MÜLLENHEIM u. K. QUEHL, Journ. prakt. Chem. [2] 136 (1933), 249.

Unsere Versuche, wenigstens ein  $\beta$ -Naphthalinsulfonat des Dreier-typus, etwa der Formel:

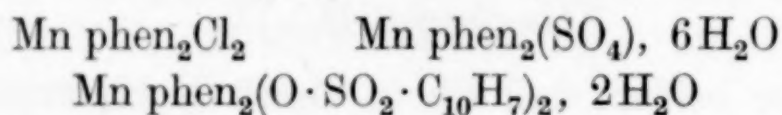


zu erhalten, waren ebenfalls vergeblich. Trotz Anwendung eines Überschusses an Phenanthrolin bildet sich das schön grün gefärbte Di-phenanthrolinsalz:



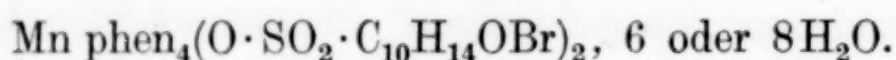
welches die BLAU'schen Salze aufs beste ergänzt.

Ähnliche Erfahrungen machten wir beim Mangan, dessen komplexbildende Kraft im allgemeinen sehr wenig ausgeprägt ist. Immerhin gelang es uns aus wäßriger Lösung ganz glatt die schön gelb gefärbten, in Wasser mit hellgelber Farbe löslichen Komplexsalze:



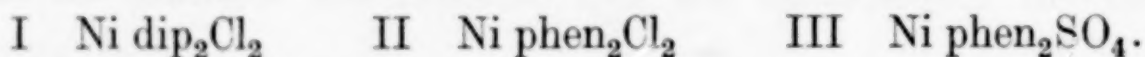
zu isolieren, so daß beim Mangan das Phenanthrolin dem Äthylen-diamin, welches keine komplexen Manganverbindungen zu geben scheint, an komplexbildender Kraft weit überlegen ist.

Eine anomale Zusammensetzung besitzt das phenanthrolin-haltige Mangansalz der  $\alpha$ -Bromkampfer- $\pi$ -sulfonsäure; in ihm kommen auf 1 Atom Mangan 4 Moleküle Phenanthrolin, entsprechend der Formel:

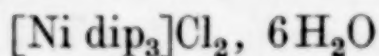


Über die Konstitution der von uns dargestellten komplexen Kupfer- und Mangansalze mit 2 Molekülen Phenanthrolin läßt sich nichts positives aussagen, vor allem wissen wir nicht, ob in ihnen die Zentral-atome die Koordinationszahl 4 oder 6 haben. Auch muß es unbestimmt bleiben, ob in dem Salz mit 4 Molekülen Phenanthrolin Mangan 8-zählig auftritt oder nicht; hier wäre auch an die Möglichkeit zu denken, daß sich ein Teil der Phenanthrolinmoleküle in einer zweiten Schale befindet.

Ein recht interessantes Verhalten zeigen die 3 von uns dargestellten komplexen Nickelsalze<sup>1)</sup>:



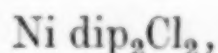
Die Verbindung I entsteht beim Erhitzen des rosaroten Salzes:



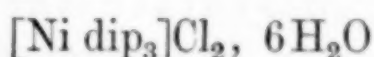
<sup>1)</sup> Das ebenfalls neu dargestellte Kobaltsalz  $\text{Co phen}_2\text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  bietet nichts bemerkenswertes.



auf höhere Temperatur. Dieses Salz verliert über siedendem Benzol seine 6 Moleküle Wasser, dann über siedendem Toluol und Xylol noch ein Molekül Dipyridyl, und es hinterbleibt das grasgrüne Chlorid<sup>1)</sup>:

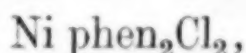


welches durchaus luftbeständig ist, sich aber aus Wasser nicht umkristallisieren läßt. In wäßriger Lösung findet Disproportionierung statt und es scheidet sich beim Eindunsten das ursprüngliche, rosa-rote Salz



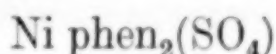
aus.

Günstiger liegen die Verhältnisse in der Phenanthrolinreihe. Aus einer wäßrigen Lösung von Nickelchlorid und Phenanthrolin, welche die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 enthält, kristallisieren beim Verdunsten ultramarinblaue Kristalle aus, die an der Luft bald zu einem hellblauen Pulver verwitern. Wird das blaue verwiterte Salz, welches noch 4—5 Moleküle Wasser enthält, erhitzt, so hinterbleibt das grüne Chlorid:

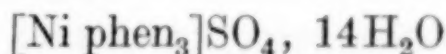


welches in Farbe und Zusammensetzung ganz der grünen Dipyridylverbindung  $\text{Ni dip}_2\text{Cl}_2$  entspricht.

Das grüne Sulfat der Reihe:



hat sich ebenfalls leicht darstellen lassen. Wird das rote Sulfat:



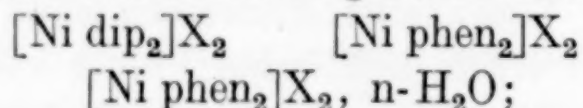
in siedendem Benzol erhitzt, so verliert es seinen gesamten Wassergehalt und nimmt dabei eine dunkel-grüngraue Farbe an. Da es aber ausgeschlossen ist, daß das wasserfreie Sulfat eine wesentlich andere Farbe als das wasserhaltige hat, so lag die Vermutung nahe, daß beim Erhitzen außer Wasser auch Phenanthrolin abgespalten worden war, welches aber wegen seiner Schwerflüchtigkeit mit der Verbindung  $\text{Ni phen}_2\text{SO}_4$  vermischt geblieben war. In der Tat ließ sich dem Erhitzungsprodukt mit Chloroform genau 1 Molekül Phenanthrolin entziehen, es hinterblieb das Salz  $\text{Ni phen}_2\text{SO}_4$ , welches bei gewöhnlicher Temperatur graugrün, in der Wärme aber rein grün gefärbt ist.

<sup>1)</sup> Das Bromid und das Nitrat der Reihe geben über siedendem Xylol kein Dipyridyl ab, sind also wesentlich beständiger.

Zu einem wasserhaltigen Di-phenanthrolin-nickelsulfat gelangt man leicht, wenn man die Komponenten Nickelsulfat und Phenanthrolin in wäßriger Lösung im Molekularverhältnis 1:2 miteinander reagieren läßt. Es kristallisieren ultramarinblaue Kristalle aus, die an der Luft schnell zu einem hellblauen Pulver verwittern und dann 2 Moleküle Wasser enthalten. Werden diese durch Erhitzen entfernt, so hinterbleibt das grüne, wasserfreie Sulfat der Reihe.

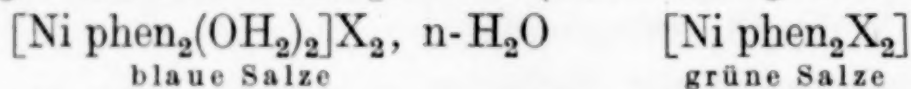
Bei den Di-dipyridyl- und Di-phenanthrolin-nickelsalzen sind also die wasserfreien Salze stets grün gefärbt, während die zugehörigen Hydrate eine blaue Farbe besitzen.

Diesen charakteristischen Farbenunterschied können wir dazu benutzen, um Aussagen über die Konstitution unserer Komplexsalze zu machen. Er ist nach den Farbregele der Komplexsalze dann ganz unverständlich, wenn wir in all diesen Verbindungen 4-zähliges Nickel annehmen, also die Salze folgendermaßen schreiben:

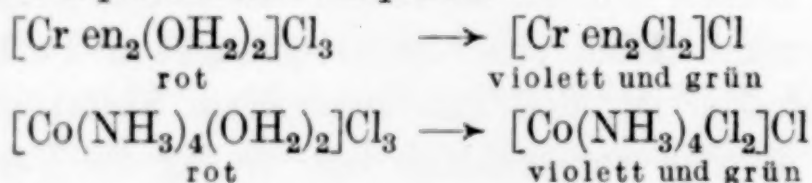


denn die Grundverbindungen und ihre Exohydrate zeigen niemals wesentliche Farbunterschiede.

Fassen wir aber die blauen Salze als Diaquosalze und die grünen Verbindungen als Diacidokörper auf (mit 6-zähligem Nickel):



so sind die beobachteten Farbunterschiede in voller Harmonie zu denen, die wir zwischen Aquosalzen und Acidokörpern bei den Chromiaken und Kobaltiaken, die ja konstitutionell in allen Einzelheiten erforscht sind, beobachten. Stets sind die Acidokörper tieferfarbig als die entsprechenden Aquosalze:



Dem Nickel kommt also in allen von uns untersuchten Verbindungen, sowohl bei denen der Tri-dipyridyl- und Tri-phenanthrolinreihe wie auch bei denen der Di-Reihe, die Koordinationszahl 6 zu.

#### Versuchsteil

##### Nickelsalze

##### 1. $[\text{Ni phen}_3]\text{Cl}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni phen}_2\text{Cl}_2], n\text{-H}_2\text{O}$

Zur Darstellung der Tri-phenanthrolinverbindung löst man 0,2 g Nickelchloridhydrat und 0,6 g o-Phenanthrolinhydrat (Mole-



kularverhältnis 1 : 3 $\frac{1}{2}$ ) unter Erwärmen in Wasser, filtriert heiß und dampft auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation ein. Es scheiden sich himbeerrote Kristalle aus, die nach einigen Stunden abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und dann unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser auf Ton getrocknet werden. An der Luft verwitern die Kristalle sehr schnell.

#### Wasserhaltiges Salz.

Das Salz verliert über siedendem Benzol seinen Wassergehalt.

Dekahydrat Ber. 21,19; gef. 20,85% H<sub>2</sub>O.

#### Wasserfreies Salz.

[Ni phen<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> Ber. 12,55; gef. 12,50% N.

Das wasserfreie Salz ist hell-graubraun gefärbt; an der Luft nimmt es in wenigen Minuten wieder die ursprüngliche rote Farbe an.

Beim Umkristallisieren des roten Salzes aus konzentriertem wäßrigem Ammoniak tritt keine Veränderung ein.

[Ni phen<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>, 10H<sub>2</sub>O Ber. 9,89; gef. 9,81% N.

Die Di-phenanthrolinverbindung wird erhalten, wenn man die filtrierte wäßrige Lösung von 0,24 g Nickelchloridhydrat und 0,40 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 2), die violett-rot gefärbt ist, auf dem Wasserbad weitgehend eindunstet. Beim Erkalten scheiden sich ultramarinblaue Kristallkrusten ab, die abfiltriert und neben einem Schälchen mit Wasser an der Luft auf Ton aufbewahrt werden. Hierbei verwitern sie zu einem hellblauen Pulver. Der Wassergehalt der verwiterten Substanz schwankt zwischen dem eines Tetrahydrats und Pentahydrats.

#### Wasserfreies Salz (über siedendem Benzol getrocknet).

Ni phen <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Ber. N 11,44	Ni 11,98
	Gef. „ 11,49	„ 11,73.

### 2. [Ni phen<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>, 10H<sub>2</sub>O

Man löst 0,2 g Nickelbromidhydrat und 0,42 g o-Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 3 $\frac{1}{2}$ ) unter Erwärmen in Wasser, filtriert heiß, dampft auf dem Wasserbad weitgehend ein und läßt die nicht zu konzentrierte Lösung längere Zeit bei 0° stehen. Leuchtend-fleischrote, durchsichtige Kristalle, die an der Luft schnell verwitern und daher neben einem Schälchen mit Wasser unter einer Glasglocke aufbewahrt werden müssen.

Das Salz verliert über siedendem Benzol seinen Wassergehalt.

Dekahydrat Ber. 19,19; gef. 19,32% H<sub>2</sub>O.

Läßt man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser kristallisieren, so erhält man meist das schon beschriebene Heptahydrat<sup>1)</sup>, welches Kristalle von matter, stumpfer Farbe bildet.

### 3. $[\text{Ni phen}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^1)$

Man dampft die filtrierte Lösung von 0,2 g Nickelnitrathydrat und 0,48 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 3 $\frac{1}{2}$ ) in Wasser so weitgehend ein (bis fast zur Trockne), daß die Kristallisation gerade beginnt. Dann läßt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert die ausgeschiedenen rosaroten Kristalle ab und wäscht sie mit ganz wenig kaltem Wasser. Beim Aufbewahren an der Luft sind die Kristalle schon innerhalb 10 Minuten völlig verwittert. Will man sie zur Analyse bringen, so muß man sie etwa 1 Stunde lang auf Ton neben einem Schälchen mit Wasser trocknen und dann sofort einwiegen.

Das Salz verliert über siedendem Benzol im Vakuum seinen Wassergehalt.

Nonahydrat Ber. 18,32; gef. 18,67%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus der getrockneten Substanz läßt sich mit Chloroform freies Phenanthrolin ausziehen.

### 4. $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}^2)$ und $\text{Ni phen}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$

Zur Darstellung der Tri-phenanthrolinverbindung löst man 0,2 g Nickelsulfathydrat und 0,5 g o-Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 3 $\frac{1}{2}$ ) unter Erwärmen in Wasser, filtriert die dunkelrote Lösung und dampft sie weitgehend auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt ein roter Sirup, aus dem sich bei mehrtägigem Stehen gut ausgebildete, dunkelrote Kristalle ausscheiden, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser getrocknet werden.

Das Salz verliert im Vakuum über siedendem Benzol neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  seinen Wassergehalt.

Tetradekahydrat Ber. 26,63; gef. 26,76, 27,26, 27,11%  $\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4$  Ber. 12,09; gef. 11,75% N.

Beim Entwässern werden die roten Kristalle zunächst blauviolett, dann graublau; schließlich nehmen sie eine dunkel grüngraue Farbe an. Es liegt dann ein monomolekulares Gemisch von

<sup>1)</sup> P. PFEIFFER u. Y. NAKATSUKA, Ber. 66 (1933), 415.

<sup>2)</sup> Vgl. auch P. PFEIFFER u. Y. NAKATSUKA, l. c., die ein partiell verwittertes Salz analysiert haben.



Ni phen<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Phenanthrolin vor. Extrahiert man nämlich das Erhitzungsprodukt mit Chloroform, so wird genau 1 Molekül Phenanthrolin herausgeholt.

Ber. 25,91; gef. 25,84% phen.

Der bei der Extraktion mit Chloroform verbliebene bläuliche Rückstand löst sich mit lila Farbe in Wasser; aus der wäßrigen Lösung scheiden sich beim Eindunsten ultramarinblaue Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser getrocknet werden. Hierbei zerfallen sie bald zu einem hellblauen Pulver, welches analysiert wurde.

Wasserabgabe über siedendem Benzol:

Ni phen<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O Ber. 6,54; gef. 5,11% H<sub>2</sub>O.

Das wasserfreie Produkt ist bei gewöhnlicher Temperatur blau, in der Wärme rein grün.

Ni phen<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ber. 10,88; gef. 10,64% N.

Man kann das Salz mit zwei Molekülen Phenanthrolin auch direkt aus den Komponenten erhalten. Man läßt eine wäßrige Lösung von Nickelsulfat und Phenanthrolin, welche die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 enthält, auf dem Wasserbad weitgehend eindunsten und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich allmählich ultramarinblaue Kristalle aus, die neben Wasser in kurzer Zeit zu einem hellblauen Pulver verwittern.

Verwittertes Salz gab im Vakuum über siedendem Benzol neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8,55% H<sub>2</sub>O ab. Es waren also in ihm noch etwa 3 Moleküle H<sub>2</sub>O enthalten (ber. 9,49% H<sub>2</sub>O).

Ni phen<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ber. 10,88; gef. 10,75% N.

##### 5. [Ni phen<sub>3</sub>](O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 Mol Nickelsulfat-hydrat eine wäßrige Lösung von 3½ Molen Phenanthrolin, wobei Farbumschlag von Grün nach Rosarot erfolgt; dann fügt man die wäßrige Lösung von 2½ Molen Natrium-β-naphthalinsulfonat hinzu. Es tritt zunächst starke Trübung ein, dann scheidet sich ein rötlich gefärbtes Öl aus, das bald erstarrt. Man erwärmt jetzt auf dem Wasserbad und fügt soviel Wasser hinzu, daß sich alles klar auflöst und die Lösung beim Abkühlen auf 60° noch klar bleibt. Läßt man nun die Lösung ganz allmählich in einem Wasserbad erkalten, so scheiden sich rosarote, feine, dünne Nadelchen aus, die an der Luft

verwittern und daher unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser aufbewahrt werden müssen. Vor der Analyse werden die Kristalle kurze Zeit direkt an der Luft aufbewahrt.

Beim Trocknen neben  $P_2O_5$  im Vakuum über siedendem Benzol keine wesentliche Farbänderung.

Hexahydrat Ber. 9,64; gef. 9,80%  $H_2O$ .  
 $[Ni phen_3](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7)_2$  Ber. 8,30; gef. 8,13% N.

#### 6. $[Ni dip_3]Cl_2, 6H_2O^1)$ und $Ni dip_2Cl_2$

Zur Darstellung der Tri-dipyridylverbindung dunstet man eine vorher filtrierte wäßrige Lösung von 0,12 g Nickelchloridhydrat und 0,27 g  $\alpha$ -Dipyridyl (Molekularverhältnis 1:3 $\frac{1}{2}$ ) bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbad ein. Beim Erkalten scheiden sich bläulich rosarote Blättchen aus, die mit wenig Wasser gewaschen und neben Wasser getrocknet werden.

$[Ni dip_3]Cl_2, 6H_2O$  Ber. 11,41; gef. 11,82% N.

Erhitzt man das Salz im Vakuum neben  $P_2O_5$  über siedendem Benzol, so färbt es sich unter  $H_2O$ -Abgabe zunächst braun-lila.

Ber. für Hexahydrat 15,31; gef. 15,42%  $H_2O$ .

Dann beginnt, ganz langsam über siedendem Benzol, schneller über siedendem Toluol und Xylol, Abgabe von Dipyridyl, welches sich im kühlen Teil des Trockenrohrs in Form farbloser Kristalle absetzt. Parallel mit dieser Dipyridylabspaltung geht die Änderung der Farbe von braun-lila nach gras-grün. Die Gewichtsabnahme ist beendet, wenn Verlust von 1 Molekül Dipyridyl eingetreten ist.

Ber. 26,11; gef. 26,08% Dipyridyl.

Analyse von  $Ni dip_2Cl_2$ .

Ber. Ni 13,28 N 12,68  
 Gef. „ 12,97 „ 12,79.

An der Luft nimmt die grüne Verbindung nur ganz minimal an Gewicht zu, auch tritt keine Änderung der Farbe ein. Aus ihrer Lösung in wenig Wasser scheiden sich beim Verdunsten bläulich rosarote Kristalle ab, die sich als die Tri-dipyridylverbindung  $[Ni dip_3]Cl_2, 6H_2O$  erwiesen, ein Zeichen, daß in der Lösung der Dipyridylverbindung Disproportionierung eintritt.

Über siedendem Benzol, dann über siedendem Xylol, Wasser- und Dipyridylabgabe unter Grünfärbung der Substanz.

Ber. für die Abgabe von  $6H_2O + 1 dip$  37,42; gef. 37,58%.

<sup>1)</sup> Vgl. auch G. T. MORGAN u. FR. H. BURSTALL, Journ. chem. Soc. London 1931, 2213.



## Analyse des grünen Rückstands:

$\text{Ni dip}_2\text{Cl}_2$  Ber. 12,68; gef. 12,53% N.

Der Versuch, die grüne Verbindung direkt aus Nickelchlorid und Dipyridyl in wäßriger Lösung darzustellen, indem die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 2 zur Reaktion gebracht wurden, führte ebenfalls nicht zum Ziel. Aus der blauroten Lösung schieden sich beim Eindunsten wiederum die blaustichig rosaroten Kristallblättchen des Salzes  $[\text{Ni dip}_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus (Disproportionierung).

Über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwässerte Substanz:

$[\text{Ni dip}_3]\text{Cl}_2$  Ber. 14,06; gef. 13,93% N.

Das dem Chlorid  $[\text{Ni dip}_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Bromid der Reihe (rosarote Blättchen) verändert seine Farbe weder bei 80° noch bei 135°; es erscheint in der Wärme nur etwas blaustichiger.

Auch das Nitrat der Reihe, welches auf die übliche Weise aus den Komponenten gewonnen wird und hell-rosarote Kristalle bildet, verändert seine Farbe beim Trocknen nicht.

7.  $[\text{Ni dip}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta)_2 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$ 

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die filtrierte Lösung von 0,58 g  $\text{Ni}(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,55 g Dipyridyl auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke eingedampft. Beim Erkalten bildete sich bald ein Kristallbrei, der auf Ton abgepreßt und nach dem Trocknen an der Luft zur Entfernung von etwa vorhandenem überschüssigem Dipyridyl mehrmals mit Äther ausgezogen wurde. Nach 2stündigem Trocknen an der Luft wurde das Salz analysiert.

Wasserabgabe neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum über siedendem Benzol:

Trihydrat Ber. 5,43; gef. 6,10%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Da angenommen werden mußte, daß durch das Behandeln mit Äther Wasserverlust eingetreten war, so wurde die Darstellung dahin abgeändert, daß die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 3 zur Reaktion gebracht wurden, so daß das abgeschiedene Salz nicht mehr mit Äther extrahiert zu werden brauchte. Vor der Analyse wurde das Salz auf Ton neben einem Schälchen mit Wasser aufbewahrt. Der Wassergehalt des so dargestellten Salzes schwankte zwischen 6- und 7  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wasserabgabe über siedendem Benzol:

Gef. a) 12,17; b) 11,18%  $\text{H}_2\text{O}$

Ber. für Hexahydrat 10,30; für Heptahydrat 11,82%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Farbe des Salzes änderte sich bei der Entwässerung nicht.

$[\text{Ni dip}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$  Ber. 8,93; gef. 8,91% N.

Mangansalze<sup>1)</sup>1.  $\text{Mn phen}_2\text{Cl}_2$ 

Eine Lösung von 0,1 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 0,35 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 :  $3\frac{1}{2}$ ) in Wasser, die zitronengelb gefärbt ist, wird auf dem Wasserbad weitgehend eingedunstet. Es scheiden sich dann beim Erkalten derbe, gelbe Kristalle aus, die auf Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet werden. Das Salz verliert über siedendem Benzol und Toluol kein Wasser.

$\text{Mn phen}_2\text{Cl}_2$	Ber.	Mn 11,31	N 11,51
	Gef.	„ 11,41	„ 11,41, 11,57.

Die kalt gesättigte, hellgelb gefärbte, wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Soda eine weiße Fällung von Mangancarbonat, mit Laugen eine Fällung von Manganhydroxyd, die sich an der Luft braun färbt. Mit Schwefelammonium eine fleischfarbene Fällung von  $\text{MnS}$ , mit Ammoniak + Wasserstoffsuperoxyd eine Fällung von Braunstein. Gibt man zur wäßrigen Lösung des Salzes Ferrosulfat, so färbt sie sich sofort blutrot.

2.  $\text{Mn phen}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Man löst 0,14 g Mangansulfathydrat und 0,35 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 :  $3\frac{1}{2}$ ) in Wasser und dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbad zur Kristallisation ein. Derbe, gelbe Kristalldrüsen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Die wasserhaltige Substanz wurde über siedendem Benzol, dann über siedendem Xylol getrocknet.

Oktahydrat	Ber.	Mn 8,38	N 8,55	$\text{H}_2\text{O}$ 22,00
	Gef.	„ 8,34	„ 8,32	„ 22,34.
$\text{Mn phen}_2\text{SO}_4$	Ber.	10,98; gef. 10,99% N.		

Die gelbe Lösung des Sulfats in Wasser gibt die gleichen Reaktionen wie die Lösung des Chlorids der Reihe.

3.  $\text{Mn phen}_2(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\beta)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Erhalten aus 0,19 g Mangan- $\beta$ -naphthalinsulfonat und 0,23 g Phenanthrolinhydrat. Man löst in ziemlich viel Wasser und läßt erkalten. Abscheidung kleiner, gelber, in Wasser schwer löslicher Kristalle, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Analyse an der Luft getrocknet werden.

<sup>1)</sup> An diesen Versuchen war auch Herr Dr. E. LÜBBE beteiligt.



Eine direkte Wasserbestimmung ist nicht exakt durchführbar, da oberhalb 80° im Vakuum Phenanthrolin wegsublimiert.

Dihydrat	Ber.	Mn 6,36	N 6,47
	Gef.	„ 6,25, 6,31	„ 6,19, 6,48.

#### 4. $\text{Mn phen}_4(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2, 6\text{H}_2\text{O}$

Man löst 0,4 g Mangan- $\alpha$ -bromkampfer- $\pi$ -sulfonat-hydrat und 0,45 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 4 $\frac{1}{2}$ ) in heißem Wasser, filtriert heiß und läßt erkalten. Es scheiden sich hellgelbe, seidenartige Nadelchen aus (Probe a), die mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Die gleiche Verbindung entsteht auch dann, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 3 aufeinander in wäßriger Lösung einwirken läßt (Substanzproben b und c).

Eine direkte Wasserbestimmung ist nicht gut durchführbar, da das Salz oberhalb 90° schmilzt und die Gewichtsabnahme bei tieferer Temperatur nur gering ist. So werden über siedendem Benzol nur 3 Moleküle Wasser abgegeben (gefunden 3,48%).

Hexahydrat	Ber.	Mn 3,65	N 7,46
	Gef.	„ 3,57, 3,71, 3,66	„ 7,54, 7,37, 7,50.
		a      b      c	a      b      c

Die Analysen würden auch gut auf ein Oktahydrat stimmen.

### Kobaltsalze

#### 1. $\text{Co phen}_2\text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$

Da sich die wäßrige Lösung des Salzes leicht oxydiert, indem sie sich dunkelbraun färbt und ein grünlichgrauer schleimiger Niederschlag ausfällt, wendet man zur Darstellung des Salzes zweckmäßig folgendes Verfahren an:

Man löst 0,12 g  $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen in ganz wenig ausgekochtem Wasser und gibt 0,20 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1 : 2) hinzu. Dann verschließt man das Kölbchen, bringt alles Phenanthrolin durch gelindes Erwärmen in Lösung und stellt das Kölbchen nach Entfernung des Verschlusses in einen Phosphorpentoxydextsikkator, der evakuiert wird. Aus der hellorangefarbenen Lösung scheiden sich dann rotbraune, derbe Kristalle aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. — Das Salz ist in Wasser spielend leicht mit hellgelber Farbe löslich. Schwefelammonium fällt aus der Lösung sofort  $\text{CoS}$  aus, auf Zusatz von Ferrosulfat färbt sich die Lösung allmählich —

im Laufe einiger Minuten — tiefrot. Mit Jodkalium + Stärkelösung erfolgt keine Blaufärbung, auch dann nicht, wenn man ansäuert und kocht.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Co phen <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	Ber.	Co 10,49	N 9,97	H <sub>2</sub> O 12,82
	Gef.	„ 10,75	„ 9,93	„ 12,48.

Die wasserfreie und die wasserhaltige Substanz haben fast die gleiche Farbe.

## 2. [Co phen<sub>3</sub>](O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-β)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Man löst 0,12 g Kobalt-β-naphthalinsulfonat und 0,14 g Phenanthrolinhydrat (Molekularverhältnis 1:3½) unter Erwärmen in wenig ausgekochtem Wasser und läßt erkalten, worauf sich allmählich ein Öl ausscheidet, aus dem sich gelbe Kristallnadelchen absetzen. Man bringt durch Erwärmen alles wieder in Lösung und impft die Lösung nach dem Erkalten mit einigen Kriställchen der Verbindung. Es wird so die Ausscheidung eines Öles vermieden und die gesamte Substanz in kristalliner Form erhalten. Gelbe Nadelchen, die mit wenig Wasser gewaschen und zwischen zwei Tonplatten getrocknet werden. — Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Schwefelammonium sofort schwarzes CoS; durch Soda wird langsam Kobalthydroxyd ausgefällt. Ferrosulfat erzeugt erst beim Stehen der Lösung Rotfärbung.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Hexahydrat	Ber.	Co 5,26	N 7,49	H <sub>2</sub> O 9,64
	Gef.	„ 5,29	„ 7,25	„ 9,96.

## Eisen-, Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalze

### 1. [Fe phen<sub>3</sub>](O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-β)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Man dampft die tiefrot gefärbte Lösung von 0,19 g Eisen-β-naphthalinsulfonat und 0,23 g Phenanthrolinhydrat in Wasser auf dem Wasserbad weitgehend ein und läßt zur Kristallisation stehen. Große, derbe, granatrote Kristalle, die vor der Analyse pulverisiert und dann 2 Stunden lang an der Luft getrocknet werden.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Hexahydrat	Ber.	9,67; gef. 9,34, 9,25%	H <sub>2</sub> O.
[Fe phen <sub>3</sub> ](O·SO <sub>2</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ber.	8,32; gef. 8,29%	N.

### 2. Cu phen<sub>2</sub>(O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-β)<sub>2</sub>, 1H<sub>2</sub>O

Trägt man in die heiße, wäßrige Lösung von 0,29 g Kupfer-β-naphthalinsulfonat 0,35 g Phenanthrolinhydrat ein (Molekular-



Verhältnis 1 : 3 $\frac{1}{2}$ ), so löst sich das Phenanthrolin bald auf. Beim Erkalten scheidet sich dann ein fein-kristallinischer, tiefgrüner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Monohydrat	Ber. 2,10; gef. 2,59 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O.
Cu phen <sub>2</sub> (O·SO <sub>2</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Cu 7,59      N 6,69
	Gef. „ 7,65      „ 6,36, 6,44.

### 3. [Zn phen<sub>3</sub>](O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-β)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Man löst 0,20 g Zink-β-naphthalinsulfonat und 0,24 g Phenanthrolinhydrat unter Erwärmen in Wasser, filtriert heiß und läßt erkalten. Nach einigem Stehen scheiden sich dann große, farblose Nadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und einen Tag lang auf Ton an der Luft getrocknet werden.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Hexahydrat	Ber. 9,58; gef. 9,38, 9,39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O.
[Zn phen <sub>3</sub> ](O·SO <sub>2</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. 8,24; gef. 8,20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N.

### 4. [Cd phen<sub>3</sub>](O·SO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-β)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O

Dargestellt aus 0,32 g Cadmium-β-naphthalinsulfonat und 0,35 g Phenanthrolinhydrat, entsprechend den Angaben beim Zinksalz. Fast farblose Nadeln, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

H<sub>2</sub>O-Bestimmung über siedendem Benzol.

Hexahydrat	Ber. 9,12; gef. 8,97 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H <sub>2</sub> O.
[Cd phen <sub>3</sub> ](O·SO <sub>2</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. 7,88; gef. 7,85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N.

**Bonn**, Chemisches Institut, im Oktober 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1933.

## Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung. III.

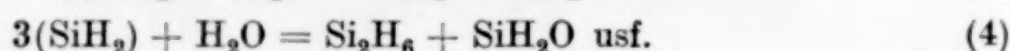
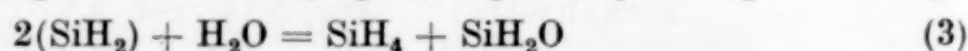
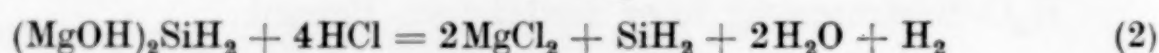
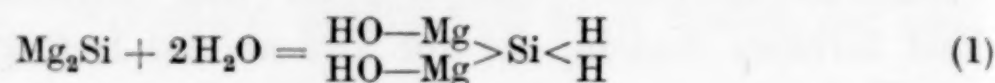
VON ROBERT SCHWARZ UND PAUL ROYEN

In zwei schon längere Zeit zurückliegenden Arbeiten<sup>1)</sup> war der Versuch gemacht worden, den komplizierten Reaktionsmechanismus aufzuklären, welcher der Silandarstellung aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und Salzsäure zugrunde liegt. Die übliche einfache Formulierung:



entspricht bekanntlich durchaus nicht dem wahren Verlauf, weil aus ihr weder die Bildung der höheren Silane noch die des oxydhydridhaltigen Bodenkörpers hervorgeht.

Es ließ sich nun durch sorgfältige Verfolgung der Hydrolyse und durch das Studium der gasförmigen und festen Reaktionsprodukte der Nachweis führen, daß die einzelnen Phasen der Zersetzung durch folgende Teilgleichungen wiederzugeben sind:



Dieses Reaktionsschema war also imstande, das bisher völlig ungeklärte Auftreten der höheren Silane bei der Zersetzung eines einheitlichen Silicids und die Entstehung eines festen Bodenkörpers zu erklären, der sich als ein Gemisch von Prosiloxan  $(\text{SiH}_2\text{O})_x$  und Silen  $(\text{SiH}_2)_x$  charakterisieren ließ. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers konnte damals wegen der Unmöglichkeit der Trennung dieses Gemisches nur auf indirekte Weise bewiesen werden.

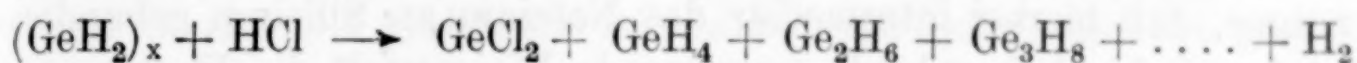
Die Auffindung des in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Polygermens  $(\text{GeH}_2)_x$ , des Analogons zu dem problematischen Silen, gab jetzt die Möglichkeit, durch das Studium dieser in reiner Form isolierbaren Verbindung erneut auf die Theorie der Silan- und Germanbildung zurückzukommen.

<sup>1)</sup> I. R. SCHWARZ u. E. KONRAD, Ber. **55** (1922), 3242; II. R. SCHWARZ u. TH. HOEFER, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 321.



Entsprechend den oben aufgestellten Gleichungen (3) und (4) soll die Bildung der gesättigten, normalen Hydride über ein ungesättigtes Hydrid  $(\text{SiH}_2)_x$  erfolgen, das in polymerer Form hydrolysiert, Prosiloxan, Wasserstoff und alle bekannten Hydride von  $\text{SiH}_4$  an aufwärts liefert. Das Verhalten des neu entdeckten Germaniumhydrids wird nun zum Prüfstein der Theorie, insofern ein analoges Verhalten der hypothetischen Silicium- und der in Substanz zur Verfügung stehenden Germaniumverbindung angenommen werden muß. Wenn also das Polygermen sich verhält, wie es die obigen Gleichungen für das Silen fordern, so wäre damit die Theorie in überzeugender Weise bestätigt. Das ist nun in der Tat der Fall.

Die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche ergaben, daß das Polygermen mit Salzsäure nach dem Schema:



unter Bildung der homologen Hydridreihe reagiert. Dieser Vorgang ist folgendermaßen zu erklären: Die bei der Substitution durch Cl entstehenden Wasserstoffatome  $[(\text{GeH}_2) + 2\text{HCl} = \text{GeCl}_2 + 4\text{H}]$  werden teilweise zu einer Hydrierung der einzelnen  $\text{GeH}_2$ -Gruppen verbraucht  $[(\text{GeH}_2)_x + \text{H} \longrightarrow \text{GeH}_4 + \text{Ge}_2\text{H}_6 + \text{Ge}_3\text{H}_8 + \dots]$  während der Rest als molekularer Wasserstoff entweicht (vgl. Bd. 143, S. 321 der vorangegangenen Mitteilung). Bei näherem Vergleich mit den Gleichungen der Silanbildung fällt auf, daß die wasserstoffliefernde Reaktion einmal durch Germanochloridbildung ermöglicht ist und das andere Mal durch die Entstehung von Prosiloxan. Da aus dem Resultat der Vercrackung des Polygermens<sup>1)</sup> hervorgeht, daß es auf die Art der Entstehung des Wasserstoffs nicht ankommt, insofern hier ebenfalls die höheren, normalen Hydride entstehen, so kann dieser Unterschied nur formale Bedeutung haben.

Man kann vielmehr sagen, daß bei allen Siliciumhydriden, gesättigten wie ungesättigten, gemäß ihrer mit wachsender Kettenlänge im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen schnell zunehmenden Instabilität, allgemein das Bestreben vorherrscht, in die Anfangsglieder der normalen Silane überzugehen. Schon Stock und SOMIESKI beobachteten, daß sich bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  im glühenden Quarzrohr immer etwas  $\text{SiH}_4$  neben dem abgespalteten Wasserstoff bildet, wenn die Temperatur des Zersetzungsrohrs unter  $900^\circ$  blieb.<sup>2)</sup> Mit wachsender Zahl der  $\text{SiH}_2$ -

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. 49 (1916), 137, 141.

Gruppen läuft diese Reaktion namentlich bei Lichtzutritt schon bei Zimmertemperatur, wenn auch in sehr langsamem Tempo ab. Vom  $\text{Si}_3\text{H}_8$  nimmt diese Tendenz meßbaren Umfang an.<sup>1)</sup> Aus  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  wurde die Bildung von  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und Wasserstoff beobachtet. Ein mehrere Monate dem Tageslicht ausgesetztes Gemisch von  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  war zu einem großen Teil in  $\text{SiH}_4$  usw. bis  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  und Wasserstoff zerfallen unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes von höher polymerisierten, wasserstoffärmeren Hydriden, auf deren Kosten die Hydrierung zu den niederen Gliedern stattgefunden hatte.<sup>2)</sup> In großem Maßstabe findet diese Reaktion statt, wenn man den Austausch der Wasserstoffatome beschleunigt, indem man die Silane mit Natriumamalgam (oder K-Na-Legierungen) schüttelt. Stock macht bei dieser Reaktion die einleuchtende Annahme, daß hierbei intermediär das Natrium an Silicium gebunden wird und der freiwerdende, naszierende Wasserstoff die Hydrierung vermittelt, eine Annahme, die durch das Auftreten von freiem Wasserstoff entscheidend gestützt wird.<sup>3)</sup> Es nehmen demnach hier die Natriumatome im nichtwäßrigen Medium dieselbe Funktion ein, welche die Hydrolyse des Silens bei der Silanbildung im wäßrigen Medium versieht, nämlich durch Substitution naszierenden Wasserstoff zu liefern, mit dem die stabilen niederen Silane aufgebaut werden.

Faßt man alle bekannten, von Stock erhaltenen normalen Silane ihrer Genesis nach als Bruchstücke des Polysilens auf, worin zum Unterschied von diesem die endständigen Siliciumatome durch Wasserstoff vollständig zu Silylgruppen ( $\text{SiH}_3$ -) abgesättigt sind, so ist einleuchtend, daß mit fortschreitender Kettenlänge ihr Verhalten immer silenähnlicher werden muß, d. h. der in den Gleichungen (3) und (4) (S. 288) wiedergegebene Vorgang eintritt. Silane mit mehr als 6 Si-Atomen haben schon einen genügend kleinen Dampfdruck, um unmittelbar nach ihrer Entstehung in wäßriger Phase der oben geschilderten Reaktion zu unterliegen. Sie sind demgemäß auch niemals in nachweisbaren Mengen bei der Silicidhydrolyse zu erhalten. (Dieses Verhalten entspricht durchaus der schon von Stock formulierten Erkenntnis über die bindungsenergetischen Verhältnisse in der Chemie der Siliciumhydride.) Vergleicht man nun die Aus-

<sup>1)</sup> A. STOCK u. C. SOMIESKI, l. c.

<sup>2)</sup> A. STOCK, P. STIEBELER u. F. ZEIDLER, Ber. **56** (1923), 1698, 1700.

<sup>3)</sup> A. STOCK, P. STIEBELER u. F. ZEIDLER, l. c., S. 1698 u. A. STOCK, C. SOMIESKI, Ber. **54** (1921), 531.

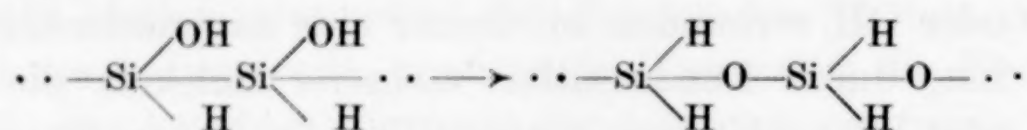


beuten an Germaniumhydriden aus  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  mit den Silanausbeuten, so sieht man genaue Übereinstimmung. Man findet auch hier, nach unserer Feststellung, im Zersetzungskolben das nicht als gasförmiges Hydrid übergegangene Germanium als Germanochlorid (also genau so, als wenn man das aus  $\text{CaGe}$  gewonnene  $\text{GeH}_2$  direkt umsetzt) und nicht etwa ein Analogon des Prosiloxans. Bedingt ist dieser Unterschied in dem viel ausgeprägteren Metallcharakter des Germaniums, der die Existenz eines relativ stabilen zweiwertigen Kations zur Folge hat. Ein „Germanoprosiloxan“ ist anscheinend überhaupt nicht existenzfähig. Dort, wo man seine Bildung in Analogie zum Silicium mit Sicherheit erwarten sollte, nämlich bei der Hydrolyse des Dichlorgermans, entsteht, wie DENNIS<sup>1)</sup> fand,  $\text{GeO}$  und Wasserstoff. Stock betont mit Recht, daß das Silicium, wenn es mit O oder OH verbunden ist, immer eine außerordentlich große Neigung hat, durch Kondensation mehrerer Moleküle die stabile Si-O-Si- oder Siloxanbindung herzustellen. In diesem Sinne führen bekanntlich die Hydrolysen von Siliciumchloroform und Dichlormonosilan über Silicoameisensäure bzw. Dioxymonosilan unmittelbar zu den Anhydriden Silicoameisensäureanhydrid und Prosiloxan, dessen Polymerisation im Sinne der Siloxanbindung verläuft. Derartige Oxyhydride sind beim Germanium völlig unbekannt. An ihrer Stelle tritt bei den entsprechenden Reaktionen neben Wasserstoff immer  $\text{GeO}$  bzw. Germanohydroxyd oder Germanochlorid auf.<sup>2)</sup> Demnach verläuft im Falle der Germanbildung die Reaktion über die Oxy- bzw. Chlorpolygermene in saurer Lösung zum Germanochlorid, während in wäßrigem Medium die roten Oxygermene als Vorstufen des Germanohydroxyds auftreten. Die höheren Siliciumhydride werden nun nach den Ergebnissen Stocks von den Ionen des Wassers in der Art angegriffen, daß sowohl die Si-Si wie auch die Si-H-Bindung gesprengt wird unter Eintritt von Hydroxyl. Welche der beiden Reaktionen schneller verläuft, läßt sich schwer entscheiden. Stock hat sich mit dieser Frage auch bereits beschäftigt. Er fand, daß bei der Hydrolyse von Monosilylprosiloxan  $(\text{Si}_2\text{H}_4\text{O})_x$  und  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  mit Lauge zunächst stürmisch Wasserstoff entwickelt wird und dann langsam aus der wäßrigen Lösung der restliche Wasserstoff. Hierbei nimmt er an, daß zunächst die alkali-lösliche Silicooxalsäure entsteht, die dann erst an der Si-Si-Bindung

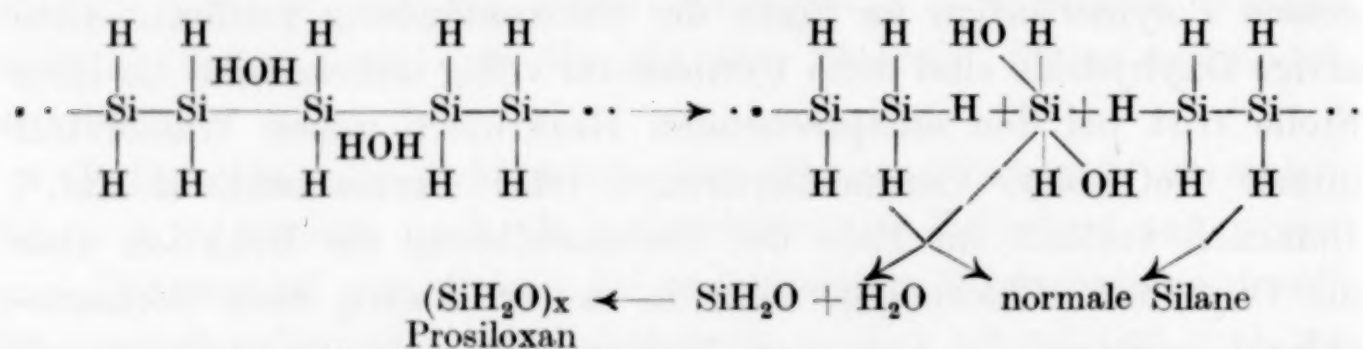
<sup>1)</sup> L. M. DENNIS u. P. R. JUDY, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 2324.

<sup>2)</sup> Die Hydrolyse von Germaniumchloroform liefert in der Endphase  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ . F. M. BREWER, L. M. DENNIS, Journ. of physical Chem. **31** (1927), 1537.

gesprengt wird und in Kieselsäure übergeht.<sup>1)</sup> Es bedürfte demnach wohl einer speziellen Untersuchung an unsubstituierten Hydriden, um das Problem generell zu entscheiden. Deswegen stehen prinzipiell zwei Wege für den Übergang des Polysilens unter Wasserstoffentwicklung in Prosiloxan offen. Einmal könnte man in Analogie zum Polygermen als Primärprodukt die Gruppe  $-\text{SiH}(\text{OH})-$  annehmen, die in ihrer Oxydationsstufe dem Prosiloxan entspricht, weil sie, mit Alkali behandelt, 4 Atome Wasserstoff entbinden würde. Zu einer Anhäufung derartiger Gruppen kann es aber nicht kommen, da dann sicher eine starke Färbung auftreten würde. Vielmehr müßte man annehmen, daß dann die Umlagerung zur Siloxanbindung sich unmittelbar anschließt, wie am hier folgenden Formelbild ersichtlich ist:



Etwas einfacher verläuft der zweite Weg, bei dem der Eingriff des Wassers an der Si-Si-Bindung erfolgt. Auf diese Weise entsteht Prosiloxan direkt, gemäß folgendem Schema:



In der Hauptsache dürfte wohl dieser Weg beschritten werden. Bevor nämlich bei der ersten Art des Überganges die Umlagerung zum Prosiloxan vollzogen ist, könnte es auch zur Bildung von  $\text{Si}(\text{OH})_2$ -Gruppen kommen. Von dort aus ist aber eine Umwandlung in Prosiloxan unmöglich, da dessen Oxydationsstufe überschritten ist. Vielleicht läßt sich aber das Auftreten von Siliciumchloroform bei der sauren Zersetzung des Magnesiumsilicids so erklären, daß dieses hypothetische „Silicohydroxyd“ in kleinem Maßstabe auf diesem Wege entsteht und mit Salzsäure analog dem Germano-chlorid<sup>2)</sup> sofort über  $\text{SiCl}_2$  unter Addition von  $\text{HCl}$  weiterreagiert; eine direkte Reaktion zwischen Siliciumhydrid und Halogenwasser-

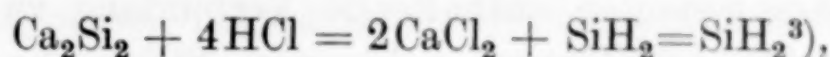
<sup>1)</sup> A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. **53** (1920), 768.

<sup>2)</sup> L. M. DENNIS, H. L. HUNTER, Journ Am. chem. Soc. **51** (1929), 1153.



stoff, die zu Halogensilanen führt, ist nämlich sonst nur bei Ausschluß von Feuchtigkeit unter Vermittlung von  $\text{AlCl}_3$  möglich.<sup>1)</sup>

Es steht also nunmehr fest, daß die beiden Hydride ( $\text{GeH}_2$ ) und ( $\text{SiH}_2$ ) die Ausgangsstoffe für die Bildung der normalen höheren Hydride sind.  $\text{GeH}_2$  wurde bisher stets aus Calciumgermanid der Formel  $\text{CaGe}$  erhalten, andererseits  $\text{SiH}_2$  aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Calciummonosilicid der Zusammensetzung  $\text{CaSi}$  wurde von L. WÖHLER<sup>2)</sup> dargestellt. Er fand, daß sich bei der Zersetzung dieser Verbindung mit Salzsäure ein selbstentzündliches Gas bildet. Für das Silicid leitet er deswegen die Formel  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  ab, indem er eine Hydrolyse gemäß nachstehender Gleichung annahm:



wobei also ein äthylenähnliches Produkt entstehen soll, dem man die selbstentzündliche Eigenschaft mit Recht zuschreiben konnte. Im Hinblick auf die Hydrolyse des Calciummonogermanids ist aber die Bildung des Polysilens zu erwarten, während die Selbstentzündlichkeit auf sekundärer Entwicklung der normalen Silane beruhen sollte. Wir haben deshalb das Calciummonosilicid erneut dargestellt und das bei der Zersetzung entstehende Gas der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei stellten wir fest, daß in völliger Analogie Wasserstoff, Monosilan, Disilan, Trisilan und höhere Homologe entstehen, die sich also nur über  $(\text{SiH}_2)_x$  gebildet haben konnten. Von äthylenähnlichen Verbindungen fand sich keine Spur. Der weiße Bodenkörper, der dann auch ein Gemisch von  $(\text{SiH}_2)_x$  und Prosiloxan sein mußte, erlitt durch Alkali keinerlei Farbänderung, sondern reagierte unter Wasserstoffentwicklung stürmisch zum Alkalisilikat weiter. Damit dürfte auch hier der analoge Verlauf sichergestellt sein. Experimentell zu beweisen blieb allein noch der Übergang von  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  in  $\text{GeH}_2$ . Wir führten deswegen die Hydrolyse dieser Verbindung bei  $0^\circ\text{C}$  in absolutem Alkohol durch, indem tropfenweise halbkonzentrierte Salzsäure hinzugefügt wurde. Es gelang tatsächlich, nachdem der anfangs dunkle Bodenkörper mehrmals mit Äther aufgeschlämmt wurde, aus den langsamer sedimentierenden Anteilen ein gelbes, durch Einschlüsse von dunklen Germaniumteilchen verunreinigtes Produkt zu erhalten, das alle qualitativen Reaktionen des Polygermens zeigte. Es verpuffte,

<sup>1)</sup> A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. **51** (1918), 991; **52** (1919), 695.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1921), 52.

<sup>3)</sup> l. c., S. 69.

nach oberflächlicher Trocknung auf einen Nickelspatel gebracht in der Nähe einer Flamme unter Abscheidung von schwarzem Germanium. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstand neben Wasserstoff ein Gas, das an der erhitzten Stelle eines Gasableitungsrohrs einen Ge-Spiegel gab. Der salzsaure Rückstand gab mit  $\text{NH}_3$  einen gelben Niederschlag von  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ , entstanden aus  $\text{GeCl}_2$ . Der Übergang von roten Oxygermenen zu den orangeroten Chlorgermenen war ebenfalls nachzuweisen.

Damit dürfte also überzeugend dargetan sein, daß die Reaktion der Silanbildung im Sinne der oben wiedergegebenen Gleichungen 1 bis 4 verläuft. Das Magnesiumsilicid wird über eine sehr instabile, noch beide Komponenten enthaltende Verbindung zu Magnesiumhydroxyd(chlorid) und einem polymeren Siliciumhydrid  $(\text{SiH}_2)_x$  hydrolysiert. Indem letzteres durch weitere Hydrolyse teilweise in Prosiloxan übergeht, wirkt der freiwerdende Wasserstoff in statu nascendi hydrierend auf die  $\text{SiH}_2$ -Gruppen ein und läßt so die homologe Reihe der gesättigten Silane entstehen.

**Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.**

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1933.



**Beiträge zur Chemie des Germaniums**XIV. Mitteilung <sup>1)</sup>**Die Eigenschaften des Polygermens  $(\text{GeH}_2)_x$** 

Von PAUL ROYEN und ROBERT SCHWARZ

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten wir über die Entstehung eines hochpolymeren, ungesättigten Germaniumwasserstoffs aus Calciummonogermanid, dem die Formel  $(\text{GeH}_2)_x$  zukommt. Die genauere Untersuchung dieser an sich so einfachen Verbindung führte zu einer Fülle interessanter Reaktionen, die nicht nur für die Germaniumhydride von Interesse sind, sondern auch auf die Chemie der Siliciumhydride neues Licht werfen. Insbesondere ermöglichten sie es, begründete Vorstellungen über den so komplizierten Chemismus der Bildung gesättigter höherer Silane und Germane aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bzw.  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  zu gewinnen. Hierüber wird in einer anschließenden Mitteilung gesondert berichtet.

Dem Polygermen dürfte, wie weiter unten dargelegt wird, im Sinne der Vorstellungen H. STAUDINGER's über Polyoxymethylen und dergleichen eine kettenförmige Struktur zukommen. Dieser Schluß ergibt sich aus dem komplizierten Verlauf, den die einfachen Umsetzungen mit Halogen, Halogenwasserstoff und Alkalilauge sowie die thermische Zersetzung nehmen.

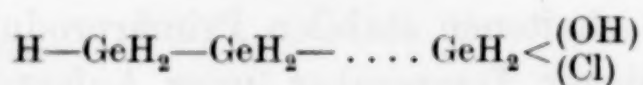
Bei den Reaktionen mit Säure und Lauge findet zunächst nur eine Substitution der Wasserstoffatome ohne Zerstörung der Kette statt. Die hierbei erhaltenen stabilen Primärprodukte können dann bei Anwendung höherer Temperatur unter Aufspaltung der Kette zu kleineren Stücken bis herab zu den einfachsten Verbindungen wie  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{GeCl}_2$  und dergleichen weiter reagieren. Obschon in praxi beide Reaktionstypen ineinander greifen, sollen sie der klareren Übersicht halber möglichst getrennt beschrieben werden.

**I. Die Strukturformel des Polygermens**

Alle Reaktionen und Eigenschaften wie Schwerflüchtigkeit, Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln usw. zwingen zu der An-

<sup>1)</sup> XIII. Mitteilung. Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 412.

nahme eines relativ hohen Polymerisationsgrades. Über den Bau des Moleküls sind drei Vorstellungen möglich. Einmal könnten, entsprechend den Beobachtungen am Polarisationsmikroskop, die für ein Kristallgefüge keinen Beweis erbrachten, die einzelnen  $\text{GeH}_2$ -Gruppen vermöge von Assoziations- oder „Nebenvalenzkräften“ miteinander verbunden sein, wobei dann die größeren Molekülaggregate völlig unorientiert durcheinander lägen. Zum anderen wäre die Annahme einer Ringstruktur im Sinne der Cycloparaffine in Erwägung zu ziehen. Hiergegen spricht aber die Nichtexistenz definierter einfacher Substitutionsprodukte, die etwa Halogen oder Hydroxyl in stöchiometrischen Mengen enthalten. Die Zusammensetzung derartiger Verbindungen spricht vielmehr für die Annahme, daß die einzelnen  $\text{GeH}_2$ -Gruppen durch normale Valenzkräfte miteinander verknüpft sind, wie dies mit der Fähigkeit des Germaniums zur Eigenbindung in normalen höheren Hydriden wie  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  in Einklang steht. Die daraus sich ergebende Strukturformel des Polygermens ist im ersten Konstitutionsschema der Fig. 1 auf S. 298 dargestellt. Wir machen im folgenden nur noch von diesem Formelbild Gebrauch, da es allen Erscheinungen am besten gerecht wird und auch den Vorteil der größten Übersichtlichkeit in der Formulierung der einzelnen Reaktionen bietet. Bei den anzunehmenden, einigermaßen langen Ketten verliert dann die Bezeichnung „ungesättigt“ ihren Sinn, insofern keine Doppelbindungen vorhanden sind. Die Frage der Endgruppenbesetzung könnte in ähnlicher Weise gelöst werden, wie bei den verschiedenen Modifikationen des Polyoxymethylens. Die Hydrolyse des Calciumgermanids bietet Gelegenheit, daß sich bei dem entstehenden Polygermen an den Enden der Ketten die Ionen des Wassers oder Halogenwasserstoffs anlagern im Sinne des Schemas:



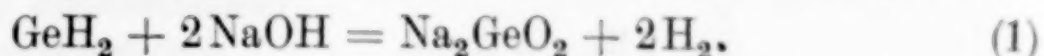
Der Annahme freier Valenzen an den Enden steht prinzipiell nichts im Wege. Die Möglichkeit, daß unter Vermittlung dieser Endvalenzen hochgliedrige Ringsysteme zustande kommen könnten, scheint nach den neueren Erfahrungen am Polyoxymethylen außerordentlich gering.<sup>1)</sup> Wir beabsichtigen, durch Röntgenanalyse diesem Problem weiter nachzugehen.

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, S. 258—260.



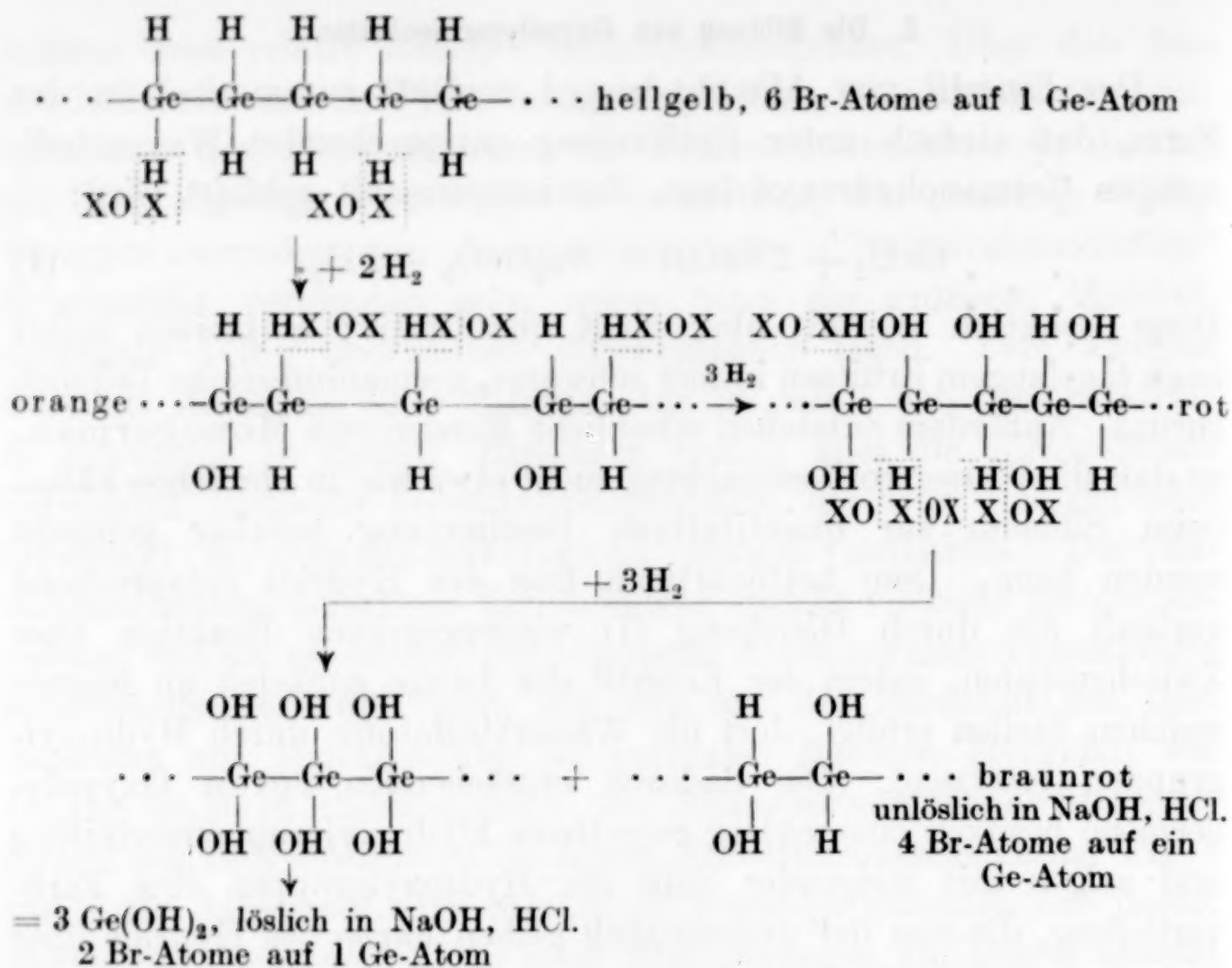
## 2. Die Bildung von Oxypolygermenketten

Der Eingriff von Alkalihydroxyd verläuft summarisch in der Form, daß einfach unter Entbindung entsprechender Wasserstoffmengen Germanohydroxyd bzw. Natriumgermanit gebildet wird:



Diese Reaktion verläuft aber nicht quantitativ; es bleiben selbst nach tagelangem Erhitzen immer schwarze, germaniumreiche Teilchen zurück. Außerdem entstehen erhebliche Mengen von Monogerman, so daß die Wasserstoffbestimmung nicht etwa wie in ähnlichen Fällen beim Silicium zur quantitativen Bestimmung nutzbar gemacht werden kann. Dem kettenartigen Bau des Hydrids entsprechend verläuft die durch Gleichung (1) wiedergegebene Reaktion über Zwischenstufen, indem der Eingriff der Lauge zunächst an irgendwelchen Stellen erfolgt, dort die Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzend. Die dadurch entstehenden roten Oxypolygermene besitzen eine völlig regellose Hydroxylgruppenverteilung und zeigen mit steigender Zahl der Hydroxylgruppen eine Farbvertiefung, die von der ursprünglich gelben Farbe des Hydrids über orangerot, rot nach dunkelbraunrot übergeht. In dem Maße, wie an mehreren benachbarten Germaniumatomen alle Wasserstoffatome substituiert sind, lösen sich diese als Germanohydroxyd aus dem Kettenverband ab. Die immer noch in Wasser, verdünnter und konzentrierter Lauge völlig unlöslichen Oxygermene stehen mit Alkali in einem hydrolytischen Gleichgewicht, das aber stark zugunsten der freien Oxykörper verschoben ist. Mit heißem Wasser kann man sie namentlich unter Zusatz von wenig Äther fast völlig alkalifrei erhalten, wobei sich die Farbe kaum ändert. Das naturgemäß an der Oberfläche zuerst gebildete Germanohydroxyd kann als Alkaligermanit in Lösung gehen oder mit Salzsäure als Germanochlorid entfernt werden. Zu einem gänzlich alkalifreien, lebhaft rot gefärbten Oxygermen gelangt man, wenn man Polygermen mit Wasser einige Stunden auf siedendem Wasserbad im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. In der Darstellung durch Kettenformeln nehmen die beschriebenen Vorgänge folgende Gestalt an (vgl. Schema S. 298).

Aus diesem Schema ist zu entnehmen, daß die Existenz definierter Oxydationsstufen, die zwischen denen des Polygermens und dem Germanohydroxyd liegen, nicht zu erwarten ist. Demgemäß fällt das Oxydationsäquivalent (Titration mit Brom in salzsaurer Lösung) mit wachsender Farbtiefe von 6 bis nahezu 2, wenn man



das in Lösung gegangene Germanochlorid mit einbezieht. Nimmt man die Bestimmungen getrennt vor, so kommt man bei den roten noch ungelösten Polygermen etwa bis zum Äquivalent 4. Aus der gravimetrischen Ge-Bestimmung müßte sich im Verein mit dem Bromverbrauch ein mittleres Oxydationsäquivalent berechnen lassen, aus dem die Zahl der auf ein Ge-Atom entfallenden OH-Gruppen zu entnehmen wäre. (Oxydationsäquivalent 4 würde z. B. besagen, daß auf ein Ge-Atom eine OH-Gruppe geht, vgl. oben letztes Formelbild.) Es zeigte sich aber, daß der Angabe eines mittleren Äquivalents insofern nicht einmal ein statistischer Sinn zukommt, als im Inneren der millimetergroßen, roten Partikeln immer noch fast reines  $\text{GeH}_2$  vorliegt, umgeben von Oxygermenschieden mit nach der Oberfläche zu wachsender OH-Gruppenzahl. Auch bei den homogensten Präparaten, die man durch Umsetzung von Polygermen mit Wasser im Bombenrohr erhält, ist dieser Übelstand nicht zu beseitigen. Bei der Bromierung werden nämlich die Oxygermene zuerst schnell oxydiert und gehen unter Hinterlassung des  $\text{GeH}_2$  in Lösung.  $\text{GeH}_2$  reagiert dann langsam mit Brom weiter. Trotzdem sei an zwei Analysebeispielen das Absinken des Oxydationsäquivalentes als Funktion der Farbtiefe gezeigt.



## 1. Präparat: orangerot.

$$\begin{array}{l}
 \text{Ge gravimetrisch} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 0,0356 \text{ g} \\
 \text{Bromtitration} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13,6 \text{ cm}^3 \quad 0,1975 \text{ n.} \\
 \text{„Oxydationsäquivalent“} = \frac{13,6 \cdot 72,6 \cdot 0,1975}{1000 \cdot 0,0356} = 5,48
 \end{array}$$

## 2. Präparat: dunkelrotbraun

$$\begin{array}{l}
 \text{Ge gravimetrisch} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 0,0271 \text{ g} \\
 \text{Bromtitration} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9,3 \text{ cm}^3 \quad 0,1975 \text{ n} \\
 \text{„Oxydationsäquivalent“} = \frac{9,3 \cdot 72,6 \cdot 0,1975}{1000 \cdot 0,0271} = 4,93
 \end{array}$$

Betont sei, daß die Luftoxydation feuchter<sup>1)</sup> Präparate, wie schon in der ersten Mitteilung festgestellt, zunächst nur an der Ge-H-Bindung angreift und über die roten Oxygermene zum Germanohydroxyd und schließlich zum Germaniumdioxyd unter Entfärbung führt. Eine Oxydation an der Ge-Ge-Bindung könnte zu polyoxymethylenähnlichen Körpern führen, wofür sich aber keinerlei Anzeichen fanden. Die roten Oxydationsprodukte zeigen vielmehr dasselbe chemische Verhalten wie die durch Substitution gewonnenen Oxykörper.

Die leichte Oxydierbarkeit des Polygermens durch Br<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> usw. ließ eine starke Reduktionswirkung erwarten. In der Tat werden Salze der Schwermetalle wie Kupfer, Silber, Gold und Palladium, namentlich wenn man die Benetzung durch die Salzlösung mit einem geringen Ätherzusatz erhöht, zu den Metallen reduziert, wobei es in konzentrierten Lösungen zu schwammartigen dunkel gefärbten Abscheidungen kommt. Verdünnte Lösungen von Goldchlorid verleihen den gelben Polygermenteilchen die rote Farbe hochdisperser Goldsole. Im ganzen ist aber die Reduktionswirkung kleiner als bei ähnlich zusammengesetzten, ungesättigten Verbindungen des Siliciums. So treten die von KAUTZKY<sup>2)</sup> beim Siloxen beobachteten Reduktionen der schwefligen Säure zu Hyposulfit usw. nicht auf. Im Zusammenhang damit steht auch wohl der relativ träge Verlauf der Umsetzung mit Alkali. Hydride und Oxyhydride des Siliciums gehen hierbei glatt unter Wasserstoffentwicklung in die vierwertige Oxydationsstufe der Kieselsäure über, während sich beim Germanium gemäß dem viel ausgeprägteren Metallcharakter die verhältnismäßig beständige zweiwertige Stufe des Germanokations dazwischen schiebt. Damit hängt auch die Entstehung der beständigen oben beschriebenen roten Oxykörper zusammen, die

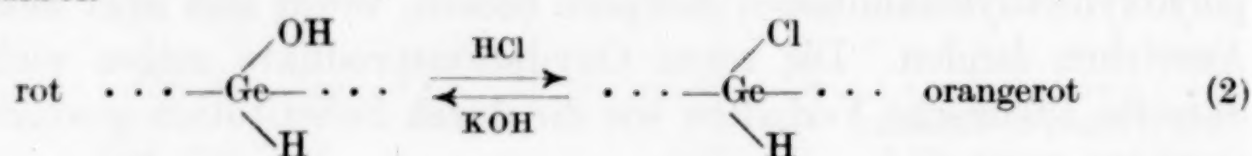
<sup>1)</sup> Trockenes GeH<sub>2</sub> explodiert bei Luftzutritt. Vgl. XIII. Mitteilung.

<sup>2)</sup> H. KAUTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 221; H. KAUTZKY u. H. PFANNENSTIEL, D.R.P. 444063.

sich in der Siliciumchemie nicht realisieren lassen. Auf diese Unterschiede wird in der anschließenden Mitteilung noch zurückzukommen sein.

### 3. Die Halogensubstitutionsprodukte des Polygermens

Die oben in Konstitutionsformeln gezeigten roten Oxygermene können durch Behandeln mit Salzsäure in der Kälte oder schneller unter Erwärmen auf 40° C in die entsprechenden Halogenprodukte übergeführt werden. Sie sind im Gegensatz zum leichtlöslichen Germanochlorid ebenso unlöslich in HCl wie die Oxyverbindungen. Die Farbe ist aber viel mehr nach Orange verschoben und geht auch bei den tiefbraun gefärbten Oxykörpern nicht über ein lebhaftes Rot hinaus. Die Reaktion ist im Sinne der Gleichung (2) reversibel.



Wäscht man feuchtes Polygermen mit heißem Wasser, so dauert es mehrere Minuten, bevor unter H<sub>2</sub>-Abgabe Oxygermen entsteht und ein sichtbarer Farbumschlag nach Orange tritt. Bringt man aber beispielsweise eine kleine Menge rotes Oxygermen auf einen Jenenser Glasfiliertiegel und wäscht einmal mit warmer 2 n-Salzsäure, so geht die Färbung augenblicklich in Hellorange über. Wäscht man jetzt einmal mit 40° heißem Wasser, so erscheint unmittelbar wieder die Farbe des alten Oxykörpers.

Die Halogenpolygermene lassen sich noch auf zwei anderen Wegen darstellen. Einmal entstehen sie bei direkter Umsetzung mit warmer konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, wenn man einige Minuten die Temperatur von etwa 50° C einhält. Hierbei tritt nur eine leichte Farbvertiefung nach Tiefgelb ein. Wäscht man aber jetzt einmal, wie oben beschrieben, mit heißem Wasser, so erscheint sofort der rote Oxykörper. Geht man mit der Temperatur höher, so tritt die bei tiefer Temperatur sehr langsam verlaufende Reaktion in den Vordergrund, die unter Bildung von Germanochlorid und dem Gemisch der normalen Germane verläuft.

Der zweite Weg ist der einer vorsichtigen Jodierung in absolutem Benzol. Auch hierbei gelangt man nicht zu einheitlichen Jodverbindungen. Bei diesen Versuchen wurde z. B. 60 mg trockenes GeH<sub>2</sub> im Schüttelzylinder mit 20 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol versetzt und in der Kälte tropfenweise 0,5%ige Jod-Benzollösung zugesetzt.



Das Jod wurde im Anfang augenblicklich verbraucht und später immer langsamer. Nachdem etwa 5 cm<sup>3</sup> Jodlösung (= 25 mg Jod) zugetropft sind, nimmt die Lösung schon eine grünlichgelbe Färbung an, was auf einen Gehalt an Germaniumtetrajodid deutet. Das heißt aber, daß von außen her das GeH<sub>2</sub> sehr schnell bis zur Tetrajodidstufe jodiert wird, während im Innern der Flocken die Jodierung nur stellenweise einsetzt. [KAUTZKY<sup>1)</sup> gelangte mit dieser milden Methode beim Siloxen zu einem stöchiometrischen Produkt, nämlich zum Monojodsiloxen von der Formel (Si<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>5</sub>J)<sub>x</sub>; wodurch die Ringformel dieses Moleküls eine starke Stütze erhält.] Unterbricht man die Jodzufuhr und wäscht die restierenden Flocken mit Äther, Alkohol und schließlich mit heißem Wasser aus, so nehmen sie die charakteristische orangerote Farbe der Oxygermene an. Dieser Weg zu den Halogenverbindungen ist also nur andeutungsweise gangbar. Die Jodierung schreitet selbst unter diesen milden Bedingungen auch bei Anwendung noch verdünnterer Lösungen zu schnell außen an der Oberfläche zum benzollöslichen Tetrajodid fort, während im Inneren noch unangegriffenes Hydrid vorhanden ist. Die überstehende Lösung liefert nach dem Eindunsten die orangegelben Kristalle des Germaniumtetrajodids, das einen Schmelzpunkt von 144° hat und in Übereinstimmung mit DENNIS<sup>2)</sup> die charakteristische Reaktion zeigt, bei Zusatz von Alkohol oder Äther unter Jodabscheidung zu reagieren. Summarisch findet also die Reaktion statt:



Man könnte versucht sein, die Rotfärbung des mit Lauge behandelten Polygermens oder der Hydrolysenprodukte der Halogenverbindungen auf einen Gehalt an adsorbiertem Germanohydroxyd zurückzuführen, da bekanntlich dieses je nach den Fällungsbedingungen gelbe bis rostrote Farbe zeigt.<sup>3)</sup> Dagegen sprechen aber vergleichende Lösungsversuche, die wir mit Germanohydroxyd angestellt haben. So zeigte sich beispielsweise, daß selbst ein unter Wasser mehrere Monate gealtertes Hydroxyd augenblicklich mit halbkonzentrierter Salzsäure in Lösung geht und als gelber Niederschlag mit Ammoniak wieder ausfällt. Außerdem sind die Hydridflocken für alle Reagenzien sehr leicht durchlässig. Das bei der Hydrolyse des Calciummonogermanids mitentstehende Calciumchlorid

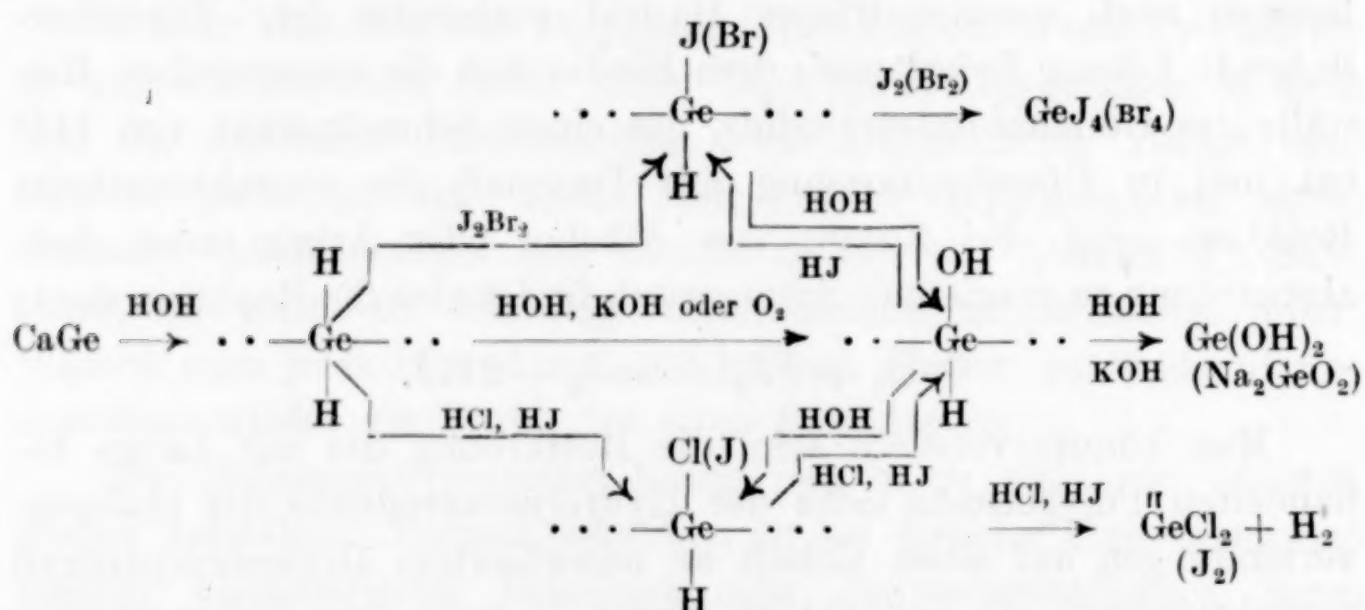
<sup>1)</sup> H. KAUTZKY u. G. HERZBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924), 136.

<sup>2)</sup> L. M. DENNIS, F. E. HANCE, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 2855, 2859.

<sup>3)</sup> L. M. DENNIS u. R. E. HULSE, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 3553.

oder Acetat, welches also im Anfang tief im gebildeten Hydrid eingebettet ist, läßt sich leicht und restlos auswaschen. Es besteht kein Grund, anzunehmen, daß das in Säure so leicht lösliche Germanochlorid zurückgehalten wird. Man kann durch Zerreiben unter Glasplatten sehr feinkörniges Hydrid herstellen. Führt man es in Oxygermen über, so sind die lebhaft roten Flöckchen von einer Größe zwischen 0,1—0,01 mm selbst in konzentrierter Salzsäure auch nach Stunden noch nicht gelöst. Man kann sie durch abwechselndes Behandeln mit Säuren und Basen fast beliebig oft unter Beibehaltung ihrer Form von Orangerot nach Dunkelrot umfärben. Vor der jeweiligen Neutralisation muß man nur mit Wasser vorwaschen, damit durch die sonst entstehende Neutralisationswärme nicht die oben erwähnten Nebenreaktionen auftreten, die zur Germanochlorid- und Germaniumwasserstoffbildung und damit zum Verschwinden der Oxykörper führen.

Zusammenfassend kann man die oben beschriebenen Reaktionen in nachfolgendem Formelbild darstellen.



Die ganzen Verhältnisse erinnern an die von KAUTZKY<sup>1)</sup> beim Siloxen gemachten Beobachtungen. Obschon hier ein zyklisches Oxyhydrid vorliegt, ist bei diesem Molekül der sonst in der Siliciumchemie schwer realisierbare, reversible Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in wäßrigem Medium durch abwechselndes Behandeln mit Säure und Wasser, genau wie bei unserem Hydrid, möglich. Die dabei auftretenden Färbungen korrespondieren fast genau mit denen der Halogen- und Oxypolygermene.

Ob es sich aber im Falle des Polygermens auch um „Permutoidreaktionen“ handelt, läßt sich noch nicht sicher entscheiden. Die

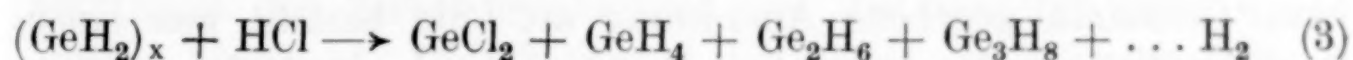
<sup>1)</sup> H. KAUTZKY, l. c., S. 157.



bei Siloxen auftretenden Erscheinungen der Chemilumineszenz wurden bis jetzt bei keiner Reaktion beobachtet. Für die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe dürfte aber die Tatsache von Interesse sein, daß die gelben Moleküle  $(\text{GeH}_2)_x$  und  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_3$  als Chromophore bei der Einführung von Halogen und Hydroxylgruppen die Erscheinungen der Auxo- und Bathochromie zeigen.

#### 4. Die Endprodukte der Einwirkung von Laugen und Säuren auf Polygermen (Aufsprengung der Kette)

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Polygermen führt, wie oben beschrieben, schließlich zur Bildung von Germanochlorid. Der dabei freiwerdende Wasserstoff wird aber nur teilweise als solcher abgegeben. Der Rest wird zu einer Selbsthydrierung der einzelnen  $\text{GeH}_2$ -Gruppen verbraucht. Treten zwei Wasserstoffatome an eine  $\text{GeH}_2$ -Gruppe, so kann sich diese als  $\text{GeH}_4$  aus dem Kettenverband lösen und als gasförmiges Monogerman entweichen. Werden zwei benachbarte  $\text{GeH}_2$ - oder zwei in 1,3-Stellung befindliche  $\text{GeH}_2$ -Gruppen zu  $\text{GeH}_3$  hydriert, so entstehen in analoger Weise Di- und Trigerman, die schon von DENNIS<sup>1)</sup> bei der Umsetzung von Magnesiumgermanid ( $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ) mit Salzsäure erhalten wurden. Es besteht demnach die Beziehung:



Bei dieser Reaktion findet man etwa 16,2% des Germaniums vom umgesetzten Polygermen als normale Hydride wieder. Diese Ausbeute ist von derselben Größenordnung wie man sie bei der Umsetzung mit Magnesiumgermanid erhält. Hierbei wurden von DENNIS und Mitarbeitern<sup>2)</sup>, die allerdings mit viel größeren Mengen arbeiteten, 22,7% des angewandten Germaniums als Hydride wiedergewonnen.

Die Reaktion mit Säure verläuft also völlig analog der mit Lauge. Den Halogenpolygermenen und dem Germanochlorid entsprechen die Oxypolygermene und Germanohydroxyd bzw. Alkali-germanit. Der in alkalischer Lösung entbundene Wasserstoff hydriert ebenfalls unumgesetztes Polygermen zu normalen Germanen, von denen aber in der Gasphase wahrscheinlich nur  $\text{GeH}_4$  erscheint. Die höheren Germane reagieren wohl genau wie die Silane in alkalischem

<sup>1)</sup> L. M. DENNIS, R. B. COREY u. ROY. W. MOORE, Journ. Am. chem. Soc. 46 (1924), 657.

<sup>2)</sup> L. M. DENNIS, l. c., S. 673.

Medium unter Wasserstoffentbindung weiter [DENNIS<sup>1</sup>]. Wir haben deswegen nur einen Versuch angestellt, der die Menge des in der Gasphase vorhandenen Germaniums angeben soll:

0,1510 mg  $\text{GeH}_2$  wurden bei 80° in einem geschlossenen, luftfreien Gefäß 2 Tage unter oftmaligem Umschütteln mit 50%iger Kalilauge behandelt. Das entbundene Gas wurde in der Explosionspipette mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt, wobei der Germaniumwasserstoff zu Wasser und Germaniumdioxyd verbrennt. Dieses wurde gravimetrisch bestimmt. Es fanden sich 18,4 mg Ge, sodaß also 12,5% trotz der langen Einwirkung der Lauge noch vorhanden waren, was im Gegensatz zum Silan auf eine verhältnismäßig große Beständigkeit des Monogermans gegen Lauge deutet. (Auch das Gemisch von Wasserstoff und Germaniumwasserstoff ließ sich mit Sauerstoff verdünnen, ohne daß Reaktion eintrat!) Diese Ausbeute variiert aber wohl mit der Konzentration der Lauge, Dauer und Temperatur der Lösung und läßt sich sicher steigern, wenn man in strömendem Wasserstoff arbeitet. Da aber der Nachweis der höheren Germane vor allem von Interesse war, wurde die Umsetzung mit Salzsäure einer genaueren Analyse unterworfen.

Die hierfür verwendete Apparatur schließt sich an die bewährte von STOCK<sup>2</sup>) und DENNIS<sup>3</sup>) für die Umsetzung von Magnesiumsilicid- bzw. Germanid gegebene Anordnung an. Sie besteht aus einem Reaktionskolben, an den sich drei Waschflaschen mit Wasser, ein Calciumchlorid- und ein Phosphorpentoxydrohr und eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle anschließen, die die entstehenden Germane aufnimmt. Die ganze Apparatur wird mit gereinigtem Wasserstoff (alkalisches Permanganat, Palladiumasbest, flüssige Luft) durchgespült. Wenn alle Luft vertrieben ist, läßt man von oben durch einen Tropftrichter das in Salzsäure aufgeschlammte Polygermen in den Reaktionskolben treten, der dann noch bis zur Hälfte mit halbkonzentrierter Salzsäure aufgefüllt wird. Bei ständig strömendem Wasserstoff heizt man den Kolben langsam an. Mit zunehmender Temperatur tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, wobei sich unter Dunkelfärbung das Hydrid unter starker Schaumbildung aufbläht. Unter öfterem kräftigem Umschütteln führt man die Reaktion zu Ende, wobei man schließlich kurz bis zum Sieden erhitzt und noch

<sup>1</sup>) L. M. DENNIS, l. c., S. 671.

<sup>2</sup>) A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. 49 (1916), 120.

<sup>3</sup>) L. M. DENNIS, R. B. COREY u. ROY. W. MOORE, Journ. Am. chem. Soc. 46 (1924), 659.



solange Wasserstoff durchströmen läßt, bis die Germane in die Falle übergetrieben sind. Die Falle wird dann an eine kleine Fraktionierapparatur angeschlossen und der Inhalt der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Die einzelnen Fraktionen wurden durch ihren Dampfdruck und ihren Zersetzungspunkt nach den von DENNIS<sup>1)</sup> gefundenen Werten identifiziert und ihre Menge jeweils aus den bekannten Apparatdimensionen ermittelt. Es gelang, Mono- und Digerman in genügend reiner Form abzutrennen. Trigerman (und möglicherweise noch höhere Homologe) konnte wegen der kleinen Mengen nicht mehr dampfdruckrein getrennt und quantitativ bestimmt werden. Diese letzte Fraktion bestand aus einigen kleinen Flüssigkeitströpfchen, deren Dampfdruck nicht mehr meßbar war, und die bei der thermischen Zersetzung unter Bildung eines Germaniumspiegels ein nicht mehr mit flüssiger Luft kondensierbares Gas (Wasserstoff) lieferten. Hiermit ist die Anwesenheit höherer Hydride als Digerman sichergestellt.

Von 1,3280 g Polygermen wurden erhalten:

$\text{GeH}_4$	$\text{Ge}_2\text{H}_6$	$\text{Ge}_3\text{H}_8$ (und Homologe)
0,1962 g	0,0220 g	< 0,005 g

Summe der Hydride = 0,2232 g = 0,2100 g Ge = 16,2% Ausbeute. Der Inhalt des Zersetzungskolbens und der Waschflaschen wurde getrennt bestimmt. Die Flüssigkeit des Kolbens wurde schnell durch einen Jenenser Glasfilter abgesogen und der braune Rückstand ausgewaschen, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und dann mit Wasserstoffperoxyd in  $\text{GeO}_2$  übergeführt.

0,1424 g Rückstand gaben 0,1340 g  $\text{GeO}_2$  = 0,0930 g Ge.

Eine kleine Probe des klaren Filtrats, in dem das entstandene  $\text{GeCl}_2$  gelöst sein mußte, gab mit Ammoniak einen schweren Niederschlag von gelbem Germanohydroxyd. Die Lösung wurde in zwei Hälften geteilt und in der einen das Germanochlorid titriert, indem Brom im Überschuß zugegeben und das unverbrauchte Brom mit Jod und Thiosulfat zurücktitriert wurde. Der anderen Hälfte wurde soviel Brom zugesetzt, daß eben alles Germanium zur vierwertigen Stufe oxydiert war. Dann wurde in der Kälte das Germanium als Sulfid gefällt und in der üblichen Weise als Dioxyd bestimmt. Die Titration ergab 0,9223 g  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ , während die gravimetrische Bestimmung 0,8990 g ergab.

<sup>1)</sup> R. B. COREY, A. W. LAUBENGeyer u. L. M. DENNIS, Journ. Am. chem. Soc. 47 (1925), 115 und l. c., S. 667.

In den ersten beiden Waschflaschen schied sich nach einigem Stehen ein gelblich gefärbter Niederschlag ab, der wohl aus Germaniumdioxyd (aus  $\text{GeCl}_4$ ) und aus den Hydrolysenprodukten von Trichlorgerman<sup>1)</sup> bestand, die in einer Nebenreaktion entstehen (wie z. B. bei der Hydrolyse von Magnesiumsilicid stets kleine Mengen von Siliciumchloroform sich bilden). Die letzte Waschflasche enthielt weder Chlor noch Germaniumverbindungen. In den Zu- und Ableitungsröhren sowie an den Wandungen der Waschflaschen saß eine Menge kleiner, öliges Tröpfchen, die nach schwachem Erhitzen mit der Flamme einen Germaniumspiegel gaben. Es dürfte sich wohl um Spuren höherer Germane handeln, die infolge ihres hohen Dampfdruckes nicht mehr im Wasserstoffstrom mitgeführt werden konnten. Sie waren nach tagelangem Stehen in der wasserdampfgesättigten Atmosphäre der Waschflaschen noch unverändert. Germaniumtetrachlorid und Germaniumchloroform wären unter diesen Bedingungen längst hydrolysiert.  $\text{GeHCl}_3$  liefert hierbei  $\text{HCl}$  und über  $\text{GeCl}_2$  Germanohydroxyd.<sup>2)</sup> Jedenfalls reduzierte eine Probe des Wassers der Waschflaschen noch sehr stark Brom, was auf einen Gehalt an den hier aufgeführten Hydrolysenprodukten deutet.  $\text{GeHCl}_3$  kann durch die sich im Zersetzungsgefäß abspielende Reaktion:  $\text{GeCl}_2 + \text{HCl} = \text{GeHCl}_3$  in die Waschflasche gelangen.<sup>3)</sup> Der Inhalt der beiden ersten Flaschen wurde mit Ammoniak zur Beendigung der Hydrolyse alkalisch gemacht und dann unter Eiskühlung mit Schwefelsäure versetzt und soviel Brom langsam zugesetzt, bis alles Ge in Lösung gegangen war. Dann wurde mit Schwefelwasserstoff das Germanium als Sulfid gefällt und nach Überführen in Dioxyd als solches bestimmt. Gef.: 0,0736 g  $\text{GeO}_2 = 0,0510$  Ge. Die Ergebnisse der Analysen seien noch einmal in einer kleinen Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Mengen Polygermen .	1,3280 g = 1,1292 g Ge
Germanium aus $\text{GeH}_4$ , $\text{Ge}_2\text{H}_6$ usw.	0,2100 g = 16,2%
Germanium aus Germanochlorid im Zersetzungs kolben . . . . .	0,8990 g = 69,5%
Germanium aus Rückstand im Zersetzungs kolben . . . . .	0,0930 g = 7,2%
Germanium aus Waschflaschen . .	0,0510 g = 3,95% (4%)
Gesamtgermanium gef. . . . .	1,2530 g = 96,8% des angew. Germaniums.

<sup>1)</sup> Die Bildung von  $\text{GeHCl}_3$  bei der Zersetzung von  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  wurde schon von R. SCHENCK (Rec. Trav. chim. 41 (1922), 571] beobachtet.

<sup>2)</sup> BREWER u. L. M. DENNIS, Journ. of physical Chem. 31 (1927), 1537.

<sup>3)</sup> L. M. DENNIS u. H. L. HUNTER, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 1154.



### 5. Die „Ver crackung“ des Polygermens

In der ersten Mitteilung über Polygermen wurde schon das Auftreten von Monogerman bei der thermischen Zersetzung von Polygermen beschrieben und eine genauere Untersuchung der Reaktion in Aussicht gestellt.

Bei den im Abschnitt 4 beschriebenen Reaktionen läuft immer eine wasserstoffliefernde Reaktion ab ( $\text{GeCl}_2$ - und  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ -Bildung), der sich eine Hydrierung unverbrauchten Polygermens anschließt. Da nun die thermische Zersetzung des Polygermens ebenfalls in der Hauptreaktion Wasserstoff liefert, so war eine Bildung von Monogerman und seinen Homologen zu erwarten. Die fraktionierte Destillation der bei der Zersetzung im Hochvakuum entwickelten Gase zeigte dann auch die Anwesenheit von Germaniumwasserstoffen bis zum Trigerman. Diese Zersetzung mußte im Gegensatz zu der in der früheren Mitteilung beschriebenen, die die Zusammensetzung des Polygermens klären sollte, diesmal bei Temperaturen vorgenommen werden, die eine Zersetzung der gebildeten normalen Germane ausschlossen. Zu diesem Zweck wurde alkoholflechtes Polygermen, das durch Hydrolyse von  $\text{CaGe}$  in Essigsäure dargestellt war, um die Abwesenheit flüchtiger Halogenverbindungen zu gewährleisten, durch einen seitlichen Ansatz in ein Jenenserrohr gespült, das an seinen Enden im Abstand von 10 cm durch Glasfilter abgeschlossen war. Der seitliche Ansatz, der ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Filterplatten in das Hauptrohr einmündete, wurde nach der Einführung des Polygermens abgeschmolzen. Von der unteren Filterplatte des vertikal montierten Rohres führte ein Ansatz zur Saugpumpe, womit der dem Hydrid anhaftende Alkohol abgesogen wurde. Der Ansatz wurde hierauf ebenfalls abgeschmolzen. Durch ein weiteres, der oberen Filterplatte angeschlossenes Rohr war über einen Schliff die Verbindung mit der Fraktionierapparatur hergestellt. Bevor die eigentliche Zersetzung vorgenommen wurde, mußten die letzten Spuren Alkohol durch mehrstündiges Abpumpen entfernt werden. Hierbei wurde das ganze Zersetzungsgefäß mit Hilfe eines Schwefelsäurebades bis auf  $120^\circ$  erhitzt. Geht man mit der Temperatur des Heizbades langsam höher, so beginnt bei etwa  $135^\circ$  langsam die Wasserstoffentwicklung, und gleichzeitig damit die Hydridbildung, wie aus der Metallspiegelbildung beim Erhitzen an einer beliebigen Stelle des Verbindungsrohres zwischen dem Zersetzungsgefäß und der ersten Gasfalle der Fraktionierapparatur hervorgeht. Die Hydride werden mit flüssiger Luft kondensiert, während

der Wasserstoff ständig abgepumpt wird. Bei 140° wird die Zersetzung so lebhaft, daß die entstehenden Gase die kleinen Partikeln des Polygermens mit hochreißen. Deren Eindringen in die Fraktionierapparatur wird durch die obere Filterplatte verhindert. Nach längerem Verweilen bei konstanter Temperatur verlangsamt sich die Reaktion fast bis zum völligen Stillstand. Um sie immer in meßbarem Tempo zu erhalten, wofür das Verstäuben der  $\text{GeH}_2$ -Teilchen ein qualitatives Maß bildet, muß man die Badtemperatur allmählich im Verlauf einer Stunde auf 220° treiben. Das Polygermen färbt sich hierbei langsam über Schmutziggelb nach Braun und ist bei 190° schwarz vom ausgeschiedenen Germanium. Das schließlich zurückbleibende schwarze Pulver erwies sich als reines Germanium.

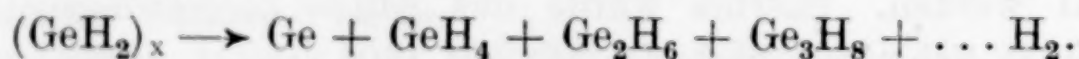
Die fraktionierte Destillation des Kondensats in der Falle lieferte die beiden ersten Glieder der Germaniumhydride in meßbaren Mengen, während die Anwesenheit von Trigerman nach derselben Methode sichergestellt wurde, wie sie bei der Reaktion von Salzsäure mit Polygermen beschrieben ist (vgl. S. 305).

Von 0,3200 g  $(\text{GeH}_2)_x$  wurden erhalten:

$\text{GeH}_4$	$\text{Ge}_2\text{H}_6$	$\text{Ge}_3\text{H}_8$	Ge (im Zersetzungsgefäß)
0,0190 g	0,0155 g	~ 0,005 g	0,2710 g

Setzt man die den erhaltenen Hydriden entsprechende Germaniummenge bei dem unbestimmten Wert des Trigermans auf mindestens 0,035 g, so ist die Ausbeute, da 0,3200 g  $\text{GeH}_2$  0,311 g Ge entsprechen, ungefähr 11,2% des angewandten Germaniums. Auffallend ist die relativ günstige Ausbeute an  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ . Es ist aber durchaus möglich, daß die Gesamtausbeute mit der Erhitzungsgeschwindigkeit variiert. Wird die Temperatur zu schnell auf 200° gebracht, so gelangt man in ein Gebiet, in dem die höheren Hydride schon thermisch zerfallen.

Für den Zersetzungs Vorgang kann man demnach eine Gleichung aufstellen, die wegen der Beziehung zur Reaktion mit Salzsäure eine der Gleichung (3) ähnliche Form annimmt.



Es bestände die Möglichkeit, daß bei diesem Zerfall aus  $\text{GeH}_2$  als Zwischenstufe das braunschwarze, von DENNIS<sup>1)</sup> aufgefundene Germaniummonohydrid  $(\text{GeH})_x$  auftritt.<sup>2)</sup> Dieses hat aber die

<sup>1)</sup> L. M. DENNIS u. N. A. SKOW, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 2369.

<sup>2)</sup> Herr Prof. DENNIS machte uns freundlicherweise brieflich auf diese Möglichkeit aufmerksam.



Eigenschaft, im Vakuum bei  $165^\circ$  unter Detonation zu dissoziieren. Zwar nimmt in diesem Temperaturgebiet das Polygermen schon dunklere Färbung an. Sie ist aber als Mischfarbe des gelben Hydrids und des in fein verteilter Form sich ausscheidenden Germaniums anzusehen. Dunkelbraun ist die Färbung erst  $15\text{--}20^\circ$  über dem Existenzgebiet des  $\text{GeH}$ . Betont sei allerdings, daß wir bei schnellerem Erhitzen in einem Vorversuch bei  $210^\circ$  eine heftige Explosion beobachteten, deren Ursache nicht geklärt ist. In dem oben beschriebenen Hauptversuch blieb bei langsameren Anheizen diese Erscheinung aus. Jedenfalls dürfte die Methode zu präparativen Zwecken namentlich bei Anwendung größerer Mengen  $\text{GeH}_2$  nicht ganz ungefährlich sein.

**Frankfurt a. M.,** *Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1933.

## Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen

21. Mitteilung

### Über Iso- und Heteropolymolybdänsäuren, insbesondere die Phosphor-Molybdänsäuren

VON GERHART JANDER UND HANS WITZMANN

Mit 2 Figuren im Text

#### 1. Zusammenhang und Angaben über die Heteropolymolybdänsäuren

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Verhalten amphoterer Oxydhydrate in wäßrigen Lösungen verschiedener  $[H^+]$  und ihre höhermolekularen Hydrolyseprodukte haben wir uns auch mit den Iso- und Heteropolyverbindungen befaßt<sup>1)</sup> und sind auf Grund der Ergebnisse dazu geführt, erheblich andere Anschauungen über ihre Bildungsweise, Konstitution und ihre genetischen Beziehungen zueinander zu entwickeln als die, welche durch die Theorie von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM<sup>2)</sup> zum Ausdruck gebracht sind und in dieser Form Verbreitung gefunden haben. Diese über das experimentell Gesicherte weit hinausgehenden, sehr speziellen Strukturbilder sind besonders in den beiden vorhergehenden Veröffentlichungen<sup>3)</sup> ausführlich und kritisch behandelt, so daß hierauf nicht noch einmal eingegangen zu werden braucht. In der vorliegenden Abhandlung sollen nun an Hand eines anderen Vertreters dieser Klasse hochmolekularer Verbindungen, nämlich der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure die Bildungsweise, die Bausteine, das Verhalten und die Aufbauprinzipien weiterhin untersucht werden.

<sup>1)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 130; **187** (1930), 60; **194** (1930), 283.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“ in ABEGG-AUERBACH's Handbuch der anorg. Chemie, IV. Bd., 1. Abt., 2. Hälfte (1921), 977 ff. H. REMY, Lehrbuch der anorg. Chemie, Bd. II (Leipzig 1932), 129.

<sup>3)</sup> G. JANDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 145 u. 275.



Die freie 1-Phosphor-12-Molybdänsäure<sup>1)</sup> kann mit 28 Mol Kristallwasser in Form tiefgelber Kubooktaeder und mit 22 Mol Kristallwasser in Form kleiner, rhombischer Tafeln erhalten werden. Durch konduktometrisches Titrieren hat sich ergeben, daß sie eine mindestens sechsbasische Säure sein muß. ROSENHEIM gelang die Darstellung eines siebenbasischen Guanidiniumsalzes. Das bekannteste Salz jedoch ist das gelbgefärbte, saure Ammoniumsalz, welches zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure häufig benutzt wird. Nach der Theorie von MIOLATTI, COPAUX und ROSENHEIM ist sie als Derivat einer hydratisierten Phosphorsäure  $H_7(PO_6)$  anzusehen, in der die 6 Sauerstoffatome durch die Reste der Pyromolybdänsäure substituiert sind, so daß sich eine Formulierung  $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot aq$  ergibt. Ähnlich wie bei der Platinchlorwasserstoffsäure  $H_2[PtCl_6]$  die sechs Chloratome, so sollen hier die sechs Pyromolybdänsäurereste symmetrisch im Raum um das Phosphoratom gruppiert sein.

Es gibt noch andere Phosphormolybdänsäuren. So sind orange-rot gefärbte, leicht lösliche, in großen prismatischen Kristallen anfallende Alkalisalze der Zusammensetzung  $3R_2O \cdot 1P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$  gut bekannt, welche nach ROSENHEIM Salze einer 1-Phosphor-9-Molybdänsäure sind, die ihrerseits aus der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure durch Abhydrolysieren von Pyromolybdänsäureresten und Ersatz derselben durch Sauerstoffe bzw. Hydroxylgruppen entstanden sein soll.

Unter dem Einfluß immer weiter steigender Mengen von Alkali werden nun diese gelbgefärbten, höhermolekularen Komplexverbindungen stufenweise zu Salzen von farblosen, molybdänsäureärmeren, niedriger molekularen Säuren abgebaut. Hierbei werden nach ROSENHEIM schließlich auch die an sich recht stabilen und als selbständige Bausteine fungierenden Pyromolybdänsäurereste zu Anionen der normalen Molybdate aufgespalten und treten als solche nun erneut in Komplexe ein. So sind z. B. Salze von folgender analytischer Zusammensetzung  $1R_2O \cdot 1P_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ ,  $2R_2O \cdot 1P_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot aq$  u. a. m. gefunden worden, die als Salze von Heteropolysäuren wie  $H_3[PO_3(MoO_4)]$ ,  $H_3[PO_2(MoO_4)_2]$  formuliert werden.

Um nun Aufklärung darüber zu erhalten, wie und unter welchen Umständen die Phosphormolybdänsäuren entstehen und aus welchen

<sup>1)</sup> C. FRIEDHEIM, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 295; F. KEHRMANN, Z. anorg. Chem. 7 (1894), 406; A. MIOLATTI, Journ. prakt. Chem. [2] 77 (1908), 424; A. ROSENHEIM u. A. TRAUBE, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 96.

in sich geschlossenen Einzelbausteinen sie sich bilden, ist es notwendig, den Molekularzustand der molybdänhaltigen Ionen in Alkalimolybdatlösungen verschiedener  $[H^+]$  festzustellen und zwar bei Anwesenheit aber auch bei Abwesenheit solcher Säuren, mit denen die Molybdänsäure zu Heteropolysäuren zusammenzutreten vermag, also Phosphorsäure, Arsensäure u. ä. m. Das geschah wie in zahlreichen vorhergehenden Arbeiten durch Diffusionsversuche.<sup>1)</sup>

## 2. Beobachtungen bei der Herstellung der diffundierenden Lösungen

Die zur Durchführung der Versuche verwendeten, molybdänhaltigen Lösungen waren alle 0,1 m. an Molybdat ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ), 0,1 m. an Phosphat ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ) und 1 m. an Natriumperchlorat. Zur Erreichung der verschiedenen  $[H^+]$  waren die Lösungen mit wechselnden Mengen Perchlorsäure versetzt. Sie wurden zur Gleichgewichtseinstellung einige Tage sich selbst überlassen. Ihre  $[H^+]$  (Vertikalrubrik 3 der tabellarischen Übersicht) wurde mit Hilfe eines Doppelkeilkolorimeters nach BJERRUM-ARRHENIUS gemessen und als konstant bleibend gefunden ( $B_1$  bis  $B_{12}$  der tabellarischen Übersicht).

Die stärker sauren, gelbgefärbten Lösungen ( $B_{13}$  bis  $B_{17}$  der tabellarischen Übersicht) wurden durch Zugabe verschiedener Mengen einer  $\sim 9$  n-Perchlorsäure bereitet. In diesem Falle erübrigte sich die Anwesenheit von Natriumperchlorat als Fremdelektrolyt. Die Gleichgewichtseinstellung vollzog sich in diesen Lösungen wesentlich langsamer, als in den weniger sauren. Erst nach einigen Wochen änderte sich ihre Farbe und  $[H^+]$  nicht mehr. Zugleich konnten wir ein Farbmaximum für stark gelb bei einem Perchlorsäureüberschuß von 0,5—1 Normalität feststellen. Rein qualitativ zeigten diese Beobachtungen gute Übereinstimmung mit kolorimetrischen Messungen, die KRUMHOLZ<sup>2)</sup> kürzlich veröffentlicht hat. In solchen Lösungen scheinen die für die Darstellung der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure und ihrer Salze günstigsten Bedingungen zu herrschen. An den stärker sauren Lösungen konnte man die gelbgrüne, den Molybdänylionen eigene Farbe wahrnehmen.

<sup>1)</sup> Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß der Diffusionskoeffizient  $D$ , ein Maß des Diffusionsvermögens, umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht  $M$  der betreffenden Substanz:  $D_{10} \cdot z \sqrt{M} = k$ . Der Index 10 bedeutet die Versuchstemperatur und  $z$  die Zähigkeit der Lösung im Vergleich zu der des Wassers = 1. Man kann also auf diese Weise Molekulargewichte bestimmen.

<sup>2)</sup> P. KRUMHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 91.



Die molybdatfreien Übersichtungslösungen wurden in entsprechender Weise bereitet. Sie waren 0,1 molar an Natriumphosphat und 0,9 molar an Natriumperchlorat, ihre  $[H^+]$  wurde jener der jeweils untergeschichteten Lösung angepaßt. Auch in den Übersichtungslösungen der am stärksten sauren Lösungen diente die Perchlorsäure zugleich als Überschusselektrolyt, sie enthielten weiter kein Natriumperchlorat.

In einer weiteren Versuchsreihe ( $A_1$  bis  $A_9$ ) wurden molybdänhaltige Lösungen angesetzt, welche alle 0,1 m. an Molybdat ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ), 1 m. an Natriumnitrat und zur Erreichung einer bestimmten  $[H^+]$  (Vertikalrubrik 3 der tabellarischen Übersicht) mit wechselnden Mengen Salpetersäure versetzt waren. Die molybdatfreien Übersichtungslösungen waren auch hier von der gleichen  $[H^+]$  wie die zugehörigen untergeschichteten Lösungen und außerdem 0,95 m. an Natriumnitrat.

### 3. Durchführung und Auswertung der Diffusionsversuche

Die verwendeten Lösungen befanden sich alle im stabilen Gleichgewichtszustand: die  $[H^+]$  wurde immer wieder nach Verlauf mehrerer Wochen kontrolliert und erwies sich als konstant. Die Durchführung, Begründung und Auswertung der Diffusionsversuche geschah so, wie es in zahlreichen früheren Veröffentlichungen ausführlich beschrieben worden ist.<sup>1)</sup> Am Ende eines jeden Versuches wurde der Inhalt des Diffusionszylinders in vier gleiche Schichten getrennt abgelassen und der Gehalt an Molybdänsäure in den einzelnen Schichten bestimmt. In den angesäuerten Lösungen wurde das Molybdän durch Schwefelwasserstoff als Sulfid und zwar unter Druck gefällt und dieses im Filtertiegel bei etwa 420° zu Molybdäntrioxyd bis zur Gewichtskonstanz geröstet. Es sei bemerkt, daß die Schichthöhen bei unseren verschiedenen Diffusionszylindern 1,9—2,8 cm betrugen, daß die während eines Versuches konstant bleibende Temperatur des Keller- raumes sich im Laufe der gesamten Untersuchungsreihe überhaupt nur zwischen 11° und 14°C bewegte und daß das Diffundieren 13 bis 17 Tage dauerte. Für die spezifischen Zähigkeiten der Übersichtungslösungen ergaben sich im allgemeinen Werte von  $z = 1,03$  bis 1,09. Diejenigen der alkalischen Lösungen wurden zu 1,24 gefunden, während für die stark sauren Lösungen sich Werte zwischen 1,01 und 1,2 ergaben.

<sup>1)</sup> L. W. ÖHOLM, Z. phys. Chem. 50 (1904), 312; G. JANDER u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. 36 (1925), 113; Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 331; Z. phys. Chem. Abt. A, 149 (1930), 197.

Aus der nebenstehenden tabellarischen Übersicht sind alle weiteren Angaben über die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen, ihre  $[H^+]$ , die zugehörigen, speziellen Diffusionskoeffizienten u. ä. m. zu entnehmen. Es sei noch bemerkt, daß die Werte für  $D_{10} \cdot z$  in der

Versuchsreihe und Versuchsnummer	Mole Säure hinzugesetzt zu 1 Mol $Na_2MoO_4$ (Versuchsreihe A) bzw. 1 Mol $Na_2MoO_4 + 1$ Mol $Na_2HPO_4$ (Versuchsreihe B)	$-\log [H^+]$ der diffundierenden Lösung	Mittelwert des Produktes $D_{10} \cdot z$
A 1	0,14 : 1	6,3	0,43
2	0,32 : 1	6,15	0,34
3	0,72 : 1	5,9	0,30
4	0,80 : 1	5,8	0,27
5	0,84 : 1	5,7	0,30
6	0,90 : 1	5,6	0,29
7	0,92 : 1	5,55	0,30
8	0,97 : 1	5,4	0,28
9	1,16 : 1	4,6	0,26
B 1	—	8,6	0,58
2	2,52 : 1	5,7	0,28
3	2,64 : 1	5,47	0,27
4	2,68 : 1	5,2	0,30
5	2,72 : 1	4,9	0,29
6	3,00 : 1	3,6	0,28
7	3,16 : 1	2,4	0,28
8	3,24 : 1	2,1	0,29
9	3,32 : 1	1,6	0,28
10	3,40 : 1	1,5	0,28
11	3,60 : 1	1,3	0,30
12	4,00 : 1	1,0	0,28
		Normalität an überschüssiger Perchlorsäure	
13	6,92 : 1	0,90	0,24
14	11,5 : 1	1,35	0,24
15	16,0 : 1	1,79	0,24
16	20,5 : 1	2,24	0,24
17	45,0 : 1	4,49	0,27

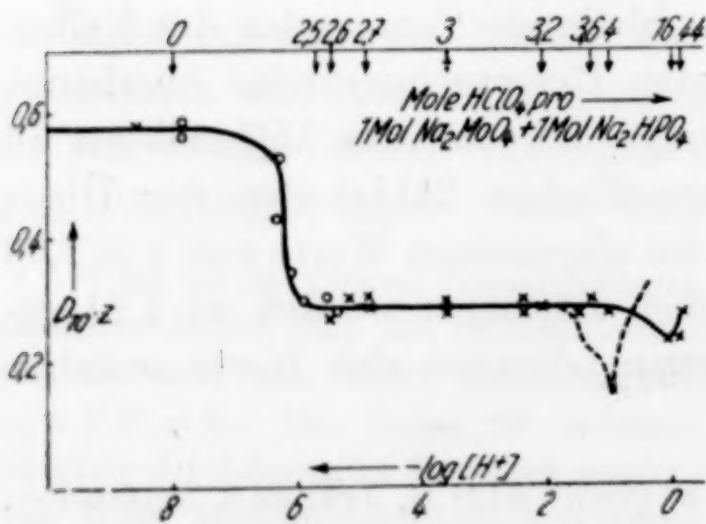


Fig. 1

vierten Vertikalrubrik jeweils Mittelwerte mehrerer, in gleicher Weise angesetzt Diffusionsversuche sind.

Die erhaltenen speziellen Diffusionskoeffizienten sind in Abhängigkeit von der  $[H^+]$  der zugehörigen Lösung in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen



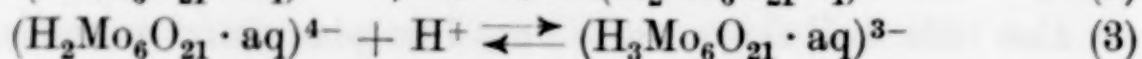
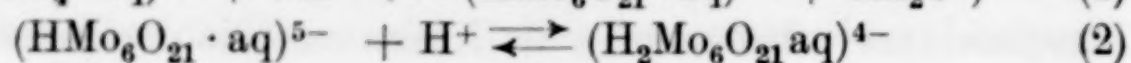
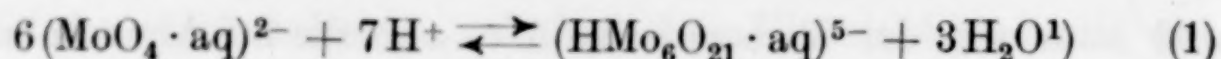
und zwar die der Versuchsreihe A — also die bei Abwesenheit von Phosphorsäure erhaltenen — als Kreise und die der Versuchsreihe B — also die bei Gegenwart von Phosphorsäure erhaltenen — als Kreuzchen. Von uns ist bereits früher einmal das System der verschiedenen Molybdänsäuren und Polymolybdänsäuren bei Abwesenheit einer „Stammsäure“ wie Phosphorsäure uws. eingehend untersucht worden.<sup>1)</sup> Die damals gefundenen, speziellen Diffusionskoeffizienten für die molybdänhaltigen Ionen sind also unter den gleichen Versuchsbedingungen, die bei der Versuchsreihe A geherrscht haben, erhalten worden; sie wurden zur Vervollständigung des Kurvenbildes mit benutzt und teilweise als Kreise mit aufgetragen. Man erhält so die Kurvenzüge von Fig. 1, welche in ihrem größeren, linken Teil (von der  $[H^+]$   $10^{-14}$  bis  $10^{-2}$ ) völlig zusammenfallen, in ihrem kleineren rechten Teil (von der  $[H^+]$   $10^{-2}$  bis  $10^{-0}$ ) aber voneinander abweichen. Das gestrichelt gezeichnete Stück setzt dabei die Kurve fort, welche die Abhängigkeit des Diffusionsvermögens molybdänhaltiger Ionen von der  $[H^+]$  phosphatfreier Lösungen wiedergibt; das ausgezogene Stück bezieht sich entsprechend auf phosphathaltige Lösungen.

Aus den Versuchen über das spezielle Diffusionsvermögen molybdänhaltiger Ionen in phosphorsäurefreien Alkalimolybdatlösungen verschiedener  $[H^+]$  (Versuche der Reihe A zusammen mit den bereits früher veröffentlichten) ergibt sich nun folgendes.<sup>2)</sup> Im alkalischen und im neutralen Gebiet, von der  $[H^+]$   $10^{-14}$  bis  $10^{-6.5}$  existiert ein und dasselbe molybdänhaltige Anion hohen Diffusionsvermögens und niedrigen Molekulargewichtes. Das ist das Anion der Monomolybdänsäure  $H_2MoO_4 \cdot aq$ , von welcher sich die bekannten Alkalimonomolybdate vom Typus  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  ableiten.

In Abhängigkeit von der  $[H^+]$  und zwar im Bereiche von  $10^{-6.5}$  bis  $10^{-5.5}$  erfolgt dann entsprechend der schematischen Gleichung (1) die Umwandlung zu Isopolysäureanionen und zwar zu Hexamolybdänsäureanionen geringeren Diffusionsvermögens und höheren Molekulargewichtes, die nun ihrerseits im Bereiche der  $[H^+]$  von  $10^{-5.5}$  bis  $\sim 10^{-1.5}$  stabil sind und die gleiche Molekulargröße und das gleiche Diffusionsvermögen behalten [Gleichung (2) und (3)].

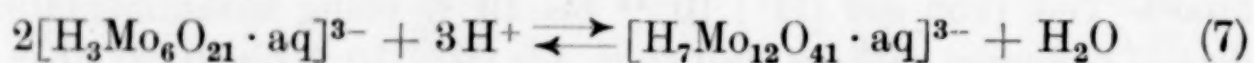
<sup>1)</sup> G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 383.

<sup>2)</sup> Näheres und eine eingehendere Begründung vgl. G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, l. c.



Von diesen Hexamolybdänsäureanionen leiten sich die in der Literatur unter den Namen „Paramolybdate“ ( $\text{Na}_5[\text{HMo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$ ), „Trimolybdate“ ( $\text{Na}_4[\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$ ) und „Metamolybdate“ ( $\text{Na}_3[\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}]$ ) gut bekannten Salztypen ab, die alle farblos sind.

Bei Steigerung der  $[\text{H}^+]$  über den Wert  $\sim 10^{-1.5}$  hinaus setzt in einem relativ engen Bereich abermals eine Aggregation — Kondensation — der Isopolymolybdänsäureanionen ein, welche zur Dodekamolybdänsäure mit dem speziellen Diffusionskoeffizienten  $D_{10} \cdot z = 0,20$  führt.



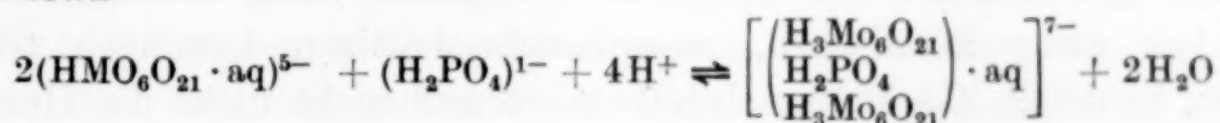
Ihr Existenzgebiet ist nur schmal, es liegt um die  $[\text{H}^+]$   $10^{-1.25}$  herum. Von ihr leiten sich die in der chemischen Literatur bisher als „Oktomolybdate“ bezeichneten Isopolymolybdate z. B.  $\text{Na}_3[\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot \text{aq}]$  ab. Eine noch weitere Erhöhung der  $[\text{H}^+]$  führt über eine 24fach aggregierte Isopolymolybdänsäure schließlich zum wenig löslichen „Molybdänsäurehydrat“, dessen Existenzgebiet in der Nähe des isoelektrischen Punktes dieses Systems bei der  $[\text{H}^+]$   $10^{-0.9}$  liegt, wenn zu einem Mol Natriummolybdat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gerade 2 Mole Salpetersäure hinzugesetzt sind. Steigerung der  $[\text{H}^+]$  über diesen Betrag hinaus führt zu molybdänhaltigen Verbindungen, welche wieder löslich sind und mit zunehmendem Säuregehalt der Lösung ein immer stärkeres Diffusionsvermögen aufweisen. In diesen Lösungen liegt das Molybdän aber nicht mehr im Anionenkomplex, sondern in einem Kationenkomplex, als Molybdänylverbindung vor.

Nimmt man die Steigerung der  $[\text{H}^+]$  von Alkalimolybdatlösungen durch Perchlorsäure bei gleichzeitiger Gegenwart einer Substanz vor,

<sup>1)</sup> In unserer früheren Veröffentlichung (l. c.) glaubten wir, zwischen dem Existenzgebiet der Monomolybdänsäure und dem der Hexamolybdänsäuren noch einen schmalen Bereich der  $[\text{H}^+]$  feststellen zu können, in dem eine „Trimolybdänsäure“ beständig ist. Bei dieser Untersuchung haben wir die „Trimolybdänsäure“ nicht als eine über einen etwas breiteren Bereich der  $[\text{H}^+]$  beständige Isopolymolybdänsäure wiederfinden können. Im Zusammenhang des Fragenkomplexes der vorliegenden Untersuchung ist das aber ohne Bedeutung. Der Klarstellung dieser Abweichung soll jedoch noch eine besondere Arbeit gewidmet werden. Für die Existenz einer Trimolybdänsäure sprechen nämlich eine Reihe von anderen Tatsachen.



welche zur Klasse der sogenannten „Stammsäuren“ gehört (Phosphorsäure, Arsensäure usw.), und deren Hauptatom als Zentralatom bei der Bildung der Heteropolyverbindungen fungieren soll, so ergibt sich — es gilt nunmehr der mit Kreuzchen versehene Kurvenzug mit dem ausgezogenen, rechten Teilstück —, daß zunächst die Hydrolyseerscheinungen und Aggregations- bzw. Kondensationsreaktionen der molybdänhaltigen Anionen völlig die gleichen sind. Im alkalischen Gebiet liegen wie auch sonst die Anionen der Monomolybdänsäure vor  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{aq}$  und im Bereich der  $[\text{H}^+]$  von  $10^{-6.5}$  bis  $\sim 10^{-5.5}$  findet die durch die Gleichung (1) auf S. 316 formulierte Bildung der Isopolymolybdänsäure, und zwar der Hexamolybdänsäure statt. Der Existenzbereich der verschiedenen, farblosen Hexamolybdänsäureanionen ist nun aber bei Gegenwart von Phosphorsäure breiter geworden. Im stärker sauren Gebiet, in dem sonst schon weitere Kondensationen der Isopolyanionen und schließlich Fällungen von „Molybdänsäurehydrat“ eintreten, bleibt die Hexamolybdänsäure, durch die Phosphorsäure stabilisiert, in Lösung. Diese primär fertig gebildete „Hexamolybdänsäure“ ist nun als ein geschlossen und einheitlich reagierendes Ganzes zu betrachten. Unter weiterem Verbrauch von Wasserstoffionen vermag sie, ohne sich etwa wieder zu Pyromolybdänsäuren aufzuspalten, mit „Stammsäuren“ von der Art der Phosphorsäure zu sekundär mehr oder weniger leicht dissoziierenden „Heteropolysäuren“ zusammenzutreten. Das geht aus dem Auftreten der Gelbfärbung mit dem Optimum in etwa



1 n. perchlorsauren Lösungen und aus dem weiteren Abfallen des Diffusionsvermögens der molybdänhaltigen Ionen hervor. Die Gesamtmenge der Hexamolybdänsäure ist jedoch nicht in die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure übergeführt, die in Wahrheit eine 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure mit dem speziellen Diffusionskoeffizienten  $D_{10} \cdot z = 0,20$  ist. Der Diffusionskoeffizient erreicht an der tiefsten Stelle nur den Wert  $D_{10} \cdot z = 0,24$ . Wir haben uns vorzustellen, daß sich im stark sauren Gebiet je nach der Azidität in wechselnden Mengen Hexamolybdänsäure, 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure und Molybdänylionen miteinander im Gleichgewicht befinden. Das Ansteigen des Diffusionsvermögens im ganz stark sauren Gebiet deutet die Zunahme der Menge von positiv geladenen Molybdänylionen niederen Molekulargewichtes an.

Die Strukturformeln gerade der Grenzverbindungen unter den Heteropolysäuren werden nach MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM von der hypothetischen Pyromolybdänsäure und der Annahme ihrer besonderen Stabilität und Beweglichkeit beherrscht. Der Pyromolybdänsäuretyp konnte bei den vorliegenden Untersuchungen ebensowenig gefunden werden wie bei den früheren<sup>1)</sup> und wie der Pyrowolframsäuretyp bei analogen Untersuchungen.<sup>2)</sup> Ferner ergibt sich abermals mit aller Deutlichkeit, daß das Aufbauprinzip der Isopolyverbindungen das der Heteropolyverbindungen beherrscht, nicht umgekehrt, wie es nach den Anschauungen von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM der Fall ist.

Nach den Darlegungen dieser und der beiden vorhergehenden Veröffentlichungen werden viele Eigentümlichkeiten und Fragen der Chemie dieser hochmolekularen Heteropolyverbindungen verständlich, z. B. die eingangs und auch sonst in der chemischen Literatur erwähnten anderen Typen von Phosphormolybdänsäuren. Die orangerot gefärbten, leicht löslichen, in prismatischen Kristallen anfallenden Alkalisalze der Zusammensetzung  $3R_2O \cdot 1P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot aq$  z. B. enthalten 2 Phosphorsäuren auf 3 Hexamolybdänsäuren. Sie kristallisieren auch tatsächlich aus Lösungen der  $[H^+]$  aus, bei der Hexamolybdänsäureionen stabil sind. Die zunächst merkwürdig erscheinenden Zahlenverhältnisse der Einzelsäuren zueinander bei so zahlreichen Heteropolymolybdaten und Heteropolywolframatensalzen werden leicht erklärlich durch die Existenz, Stabilität und überragende Bedeutung des Hexatyps der Molybdän- bzw. Wolframsäure.

Aus mehr alkalischen, phosphorsäurehaltigen Lösungen hingegen, in denen die Monomolybdänsäure und nicht mehr die Hexamolybdänsäure beständig ist, sind — wenn überhaupt möglich — überwiegend Salze zu erwarten, welche Phosphorsäure und Monomolybdänsäure in einfachen, ganzzahligen Mengenverhältnissen enthalten. Die eingangs zuletzt mitgeteilten, farblosen Salztypen sind Beispiele hierfür. In ihrem Vorhandensein ist aber keineswegs ein Beweis dafür zu erblicken, daß aus irgendwelchen höhermolekularen Heteropolyverbindungen die „Pyromolybdänsäure“ abhydrolysiert sei!

#### 4. Das optische Absorptionsvermögen der Lösungen von Phosphormolybdänsäuren

Mit den in der vorliegenden Arbeit und in den früheren Veröffentlichungen vorgetragenen neuen Anschauungen über die Bildungs-

<sup>1)</sup> G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, l. c.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 129; 187 (1930), 60; 214 (1933), 145 u. 275.

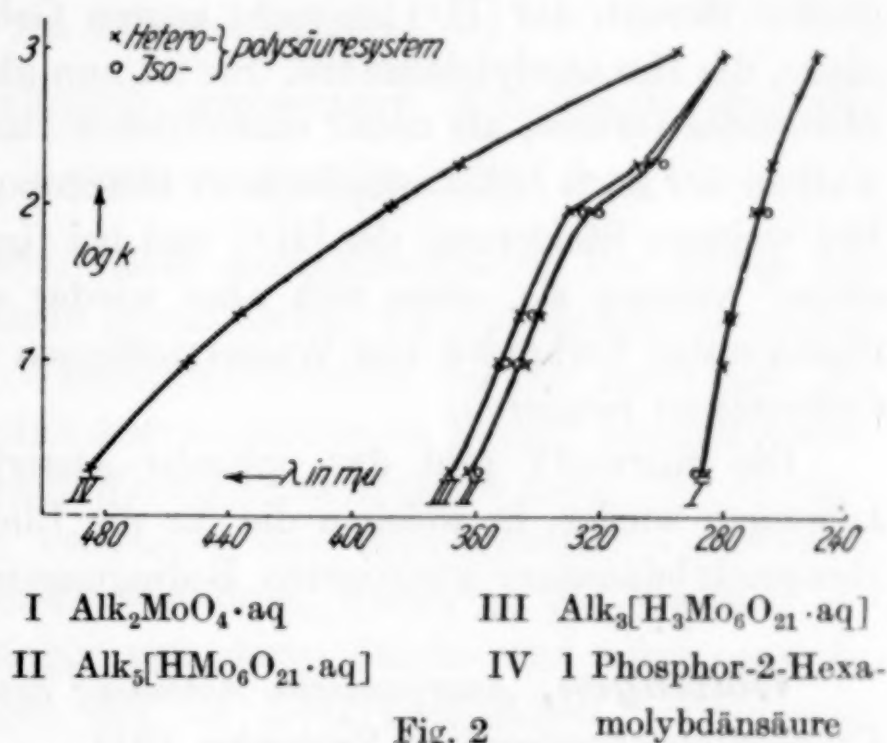


weise, den Aufbau, die genetischen Beziehungen der Heteropolyverbindungen, insbesondere der Phosphormolybdänsäuren, stehen nun in vollem Einklang die Ergebnisse von Untersuchungen über die Farbe — im weiteren Sinne des Wortes — von Alkalimolybdatlösungen verschiedener  $[H^+]$  bei Abwesenheit oder Anwesenheit solcher Säuren, mit denen die Bildung von Heteropolysäuren erfolgen kann. Die Fig. 2 gibt die Resultate unserer Messungen des optischen Absorptionsvermögens wieder. Auf der X-Achse sind die Wellenlängen und auf der Y-Achse die Logarithmen der Extinktionskonstanten  $k$  aufgetragen.

Kurve I gibt die optische Absorption einer wäßrigen Lösung von Natriummolybdat  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  wieder. Ihre Endabsorption beginnt im Ultraviolett ungefähr bei  $\lambda = 280 m\mu$  und ist durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet.

Kurve II gibt das optische Absorptionsvermögen von Alkalimolybdatlösungen wieder, denen so viel Perchlorsäure hinzugesetzt war, daß sich entsprechend der Gleichung 1 auf S. 316 das Hexamolybdat der Zusammensetzung  $Na_5[HMo_6O_{21} \cdot aq]$  („Paramolybdat“) gebildet hatte. Der Beginn der optischen Absorption der Hexamolybdänsäure ist gegenüber dem der Monomolybdänsäure weiter ins langwelligere Ultraviolett verschoben, außerdem ist der Anstieg im allgemeinen flacher. Das steht im Einklang mit einer von uns bereits früher wiederholt<sup>1)</sup> beobachteten Regelmäßigkeit.

Kurve III stellt die optische Absorption einer Alkalimolybdatlösung dar, welcher so viel Perchlorsäure hinzugesetzt worden war, daß sich entsprechend der Gleichung 3 auf S. 316 das Hexamolybdat der Zusammensetzung  $Na_3[H_3Mo_6O_{21} \cdot aq]$  („Metamolybdat“) gebildet



<sup>1)</sup> G. JANDER u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. Abt. A, 144 (1929), 197; Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 7; 214 (1933), 275.

hatte. Der Beginn der optischen Absorption ist noch um ein Geringes weiter ins langwelligere Ultraviolett gerückt.

Das Wesentliche an der optischen Absorption dieser 3 Lösungen ist nun aber, daß sie völlig die gleiche ist, ob Phosphationen zugegen sind — die Kreuzchenbezeichnung — oder nicht — die kleinen Kreise. Die Hydrolyseerscheinungen und Kondensationsvorgänge sind also in Alkalimolybdatlösungen allmählich steigender  $[H^+]$  bei Gegenwart und Abwesenheit von sogenannten „Stammsäuren“ zunächst völlig die gleichen. Immer bildet sich erst die komplexe, über einen sehr großen Bereich der  $[H^+]$  im mehr sauren Gebiet beständige Isopoly-säure, die Hexamolybdänsäure. Sie ist nun als ein in sich geschlossen bleibendes Ganzes, als neuer einheitlicher Baustein für den weiteren Aufbau der noch höher molekularen Heteropolysäuren zu betrachten. Bei weiterer Steigerung der  $[H^+]$  und bei Gegenwart einer „Stammsäure“ vermag sie, ohne sich aber wieder etwa aufzuspalten, mit diesen unter Verbrauch von Wasserstoffionen zu Säuren noch höherer Ordnung zu reagieren.

Die Kurve IV gibt das optische Absorptionsvermögen solcher Lösungen wieder, in welchen die für die Bildung der 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure günstigsten Bedingungen herrschen.

**Göttingen**, *Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums*, September 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1933.



## Das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ und seine Beeinflussung durch starke Säuren

VON WILLY LANGE

Mit 3 Figuren im Text

Der Inhalt einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> über die Reaktion



läßt sich in die folgenden Sätze zusammenfassen: Die früher beschriebene übermäßig starke Beeinflussung des Gleichgewichtes durch geringe Erhöhung der Wasserkonzentration beruht nicht auf der Umwandlung von Phosphorsäuremolekülen in Ionen. Fremde starke Säuren heben die anormale Wirkung des Wassers mehr oder weniger auf, und Perchlorsäure verschiebt das Gleichgewicht sogar stark nach der Seite der Fluorosäurebildung. Dabei ist die Wirkung der fremden Säuren unabhängig von deren Stärke und allein auf die Bindung gewisser Mengen des im Reaktionsgemisch vorhandenen Wassers durch Hydratbildung zurückzuführen. Das gebundene Wasser ist aus der Gleichgewichtsreaktion ausgeschaltet, so daß deren rechte Seite eine Begünstigung erfährt.

W. TRAUBE und E. REUBKE<sup>2)</sup> haben schon vor längerer Zeit eine Reaktion aufgefunden, die ebenfalls nach dem Schema



abläuft, nämlich die Bildung von Fluorsulfonsäure aus Schwefelsäure und wäßriger Flußsäure nach



Sie stellten unter anderem fest, daß die Lage des Gleichgewichtes in hohem Maße vom Wassergehalt abhängig ist und daß eine geringe Erhöhung der Wasserkonzentration ein starkes Absinken der Gleichgewichtskonstante zur Folge hat.

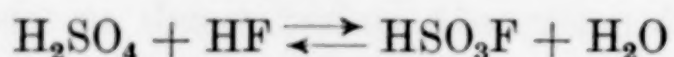
Ich untersuchte nun diese zweite Reaktion etwas eingehender, um Vergleiche mit der Phosphorsäurereaktion anstellen zu können.

<sup>1)</sup> W. LANGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 44.

<sup>2)</sup> W. TRAUBE u. E. REUBKE, Ber. 54 (1921), 1618.

## Versuchsergebnisse

## Zum Studium der Gleichgewichtsreaktion



wurde in der von TRAUBE und REUBKE angegebenen Weise verfahren. Gewogene Mengen von Schwefelsäure und Flußsäure wurden in einem Platingefäß gemischt und einige Zeit aufbewahrt, bis sich das Gleichgewicht sicher eingestellt hatte. Durch Neutralisation mit stark gekühlter Alkalilauge fixierte man den Gleichgewichtszustand, fällte die  $\text{SO}_4^{--}$ - und  $\text{F}'$ -Ionen durch Zugabe von Bariumchlorid aus und erhitzte das Filtrat nach dem Ansäuern längere Zeit zum Sieden. Dabei entstand durch Hydrolyse der  $\text{SO}_3\text{F}'$ -Ionen wieder Schwefelsäure, die mit dem von vornherein im Überschuß zugegebenen  $\text{Ba}^{++}$  einen zweiten Niederschlag lieferte. Aus dieser gewogenen Nachfällung wurde dann der Fluorsulfonsäuregehalt und damit die Zusammensetzung des gesamten Reaktionsgemisches ermittelt. Zur Verwendung gelangten eine 99,35%ige Schwefelsäure und eine 37,17%ige Flußsäure. Die Versuche wurden bei 24° durchgeführt. Dabei sei darauf hingewiesen, daß jeder Versuch mit einem neu bereiteten Ausgangsgemisch vorgenommen wurde, daß also niemals einem schon im Gleichgewicht befindlichen Gemisch eine Komponente zugesetzt wurde.

Versuchsreihe I hatte das Verhalten der Schwefelsäure gegenüber steigenden Mengen der wäßrigen Flußsäure zum Gegenstand. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Sie enthält die molaren Kon-

Tabelle 1  
Einfluß steigender Flußsäuremengen

Anfangskonzentrationen in Mol			Gleichgewichtskonzentrationen in Mol				K
$\text{H}_2\text{SO}_4$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_3\text{F}$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	
1	0,021	0,08	0,982	0,018	0,004	0,09	0,45
1	0,053	0,13	0,957	0,043	0,010	0,18	0,83
1	0,118	0,26	0,893	0,107	0,011	0,36	3,91
1	0,202	0,42	0,838	0,162	0,041	0,58	2,72
1	0,302	0,60	0,801	0,199	0,102	0,80	1,95
1	0,338	0,67	0,798	0,202	0,136	0,87	1,63
1	0,400	0,79	0,801	0,199	0,201	0,99	1,21
1	0,423	0,83	0,804	0,196	0,228	1,03	1,09
1	0,499	0,97	0,821	0,179	0,319	1,15	0,79
1	0,589	1,14	0,853	0,147	0,441	1,29	0,50
1	0,790	1,52	0,903	0,097	0,693	1,62	0,25
1	1,070	2,04	0,952	0,048	1,022	2,09	0,10
1	2,071	3,92	0,992	0,008	2,062	3,93	0,02
1	2,557	4,84	0,996	0,004	2,553	4,84	0,01
1	3,228	6,10	0,999	0,001	3,226	6,10	0,003



zentrationen der einzelnen Gleichgewichtskomponenten und zur Orientierung auch die Anfangskonzentrationen, wobei die angewandte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge mit 1 Mol bezeichnet wurde. Alle im folgenden angestellten Betrachtungen betreffen natürlich nur die Gleichgewichtskonzentrationen. Es ist zwar unberechtigt, auf diese Systeme von in konzentrierter Lösung vorliegenden Ionen und Molekülen das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Trotzdem wurden derartige Berechnungen bei allen Versuchen durchgeführt, um die Versuchsergebnisse anschaulicher darstellen zu können. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich nach  $K = [\text{HSO}_3\text{F}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HF}]$ .

Der Zusammenhang zwischen  $[\text{HF}]$ - und  $[\text{HSO}_3\text{F}]$ -, und zwischen  $[\text{H}_2\text{O}]$ - und  $[\text{HSO}_3\text{F}]$ -Konzentrationen ist aus Fig. 1 zu ersehen. Bei steigendem Zusatz von

Flußsäure zu Schwefelsäure wird sehr bald das Maximum der

Fluorsulfonsäurebildung mit einem Umsatz von 20% der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erreicht (Versuch Nr. 6), dann erfolgt ein schnelles Absinken der  $[\text{HSO}_3\text{F}]$ -Konzentration. Phosphorsäure hingegen verhält sich nach vor

2 Jahren publizierten

Versuchen<sup>1)</sup> wesentlich anders. Nach der Erreichung eines Maximums mit einer Umsetzung von 40% der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erfolgt nur eine unwesentliche Verringerung der  $[\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}]$ -Konzentration, die dann schließlich annähernd gleich bleibt. Auch die Gleichgewichtskonstante ändert sich nun nicht mehr ( $K = 0,88$ ), während bei den Schwefelsäureversuchen schon bei gar nicht hohen Konzentrationen an  $[\text{HF}]$  und  $[\text{H}_2\text{O}]$  der Quotient  $K$  sich dem Wert 0 nähert, so daß die Fluorsulfonsäure analytisch nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar und bestimmbar ist.

Versuchsreihe II betraf das Verhalten des Schwefelsäuregleichgewichtes gegenüber steigenden Wasserkonzentrationen. Aus-

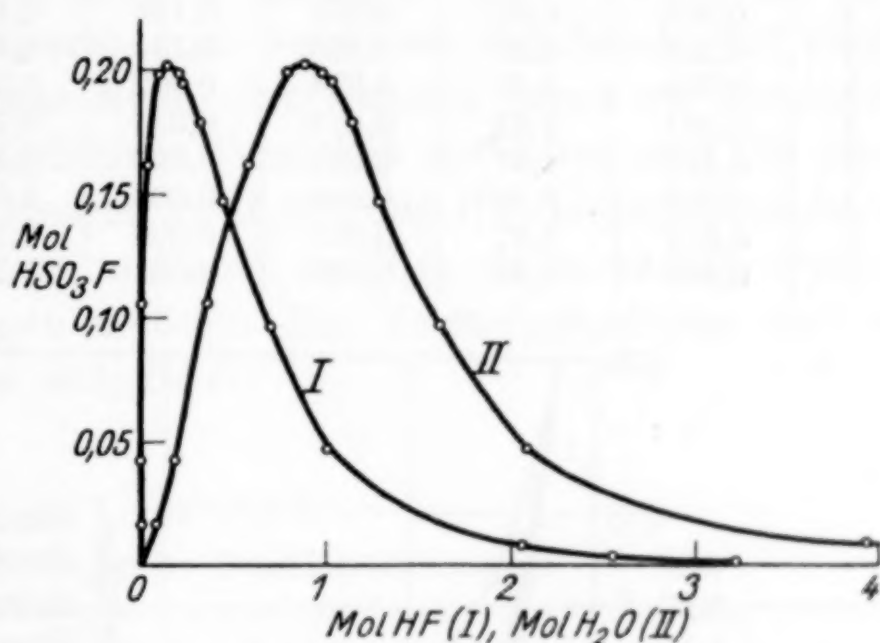


Fig. 1. Bildung von Fluorsulfonsäure bei steigendem Zusatz von wäßriger Flußsäure

<sup>1)</sup> W. LANGE u. G. STEIN, Ber. 64 (1931), 2775.

gangsgemische der Säuren von immer gleicher Zusammensetzung (2,28 g der 99,35%igen Schwefelsäure und 0,38 g der 37,17%igen Flußsäure) wurden mit wachsenden Wassermengen versetzt und bis zur Einstellung des Gleichgewichtes aufbewahrt. Die Daten finden sich in Tabelle 2. Zeichnerisch sind die Ergebnisse durch die Kurve I der Fig. 2 wiedergegeben, in welcher der Zusammenhang zwischen

Tabelle 2  
Einfluß steigender Wassermengen

Anfangskonzentrationen in Mol			Gleichgewichtskonzentrationen in Mol				K
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>3</sub> F	HF	H <sub>2</sub> O	
1	0,302	0,60	0,801	0,199	0,103	0,80	1,95
1	0,304	0,89	0,866	0,134	0,170	1,03	0,93
1	0,304	1,25	0,938	0,062	0,242	1,31	0,36
1	0,311	1,53	0,972	0,028	0,283	1,56	0,16
1	0,312	1,97	0,991	0,009	0,303	1,98	0,06
1	0,313	2,10	0,994	0,006	0,307	2,10	0,04
1	0,312	2,37	0,997	0,003	0,309	2,38	0,02
1	0,307	3,54	0,999	0,001	0,306	3,54	0,01

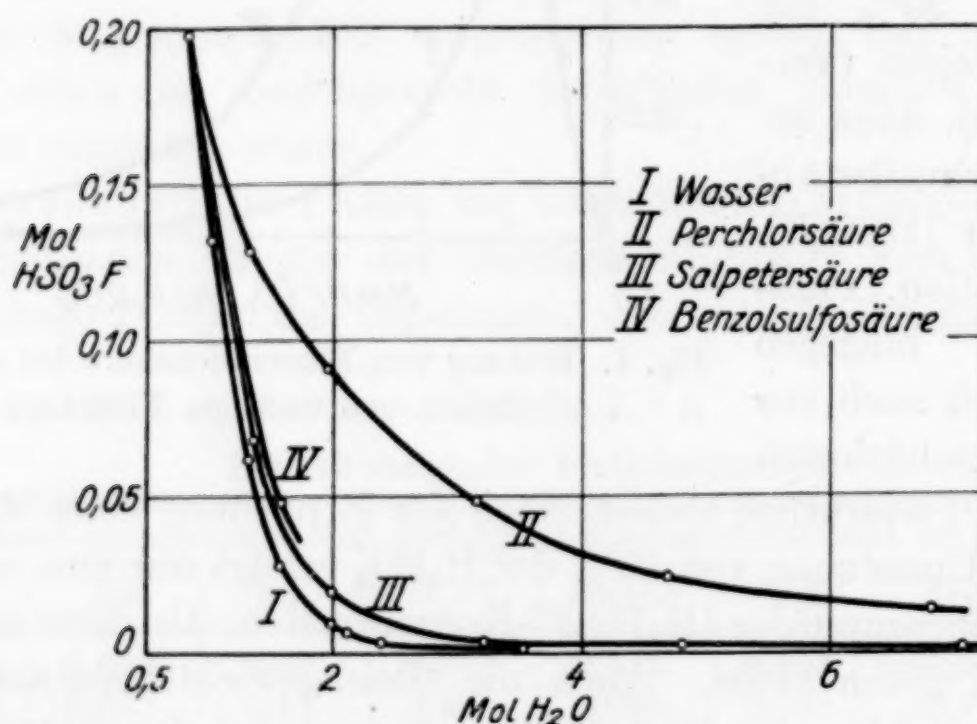


Fig. 2. Zusammenhang zwischen [HSO<sub>3</sub>F]- und [H<sub>2</sub>O]-Konzentration bei steigendem Zusatz fremder wäßriger Säuren (II—IV) oder nur von Wasser (I)

[HSO<sub>3</sub>F]- und [H<sub>2</sub>O]-Konzentration zum Ausdruck kommt. Geringe Steigerungen der H<sub>2</sub>O-Menge bewirken starkes Absinken der Fluorsulfonsäurekonzentration und bedeutende Verringerung des Gleichgewichtsquotienten, der bald den Wert 0 zu erreichen scheint. Bei der Phosphorsäurereaktion ist zwar die gleiche übergroße Wirksamkeit des Wassers zu beobachten; wenn aber K auf einen gewissen



Wert herabgesunken ist, so bleibt dieser auch bei weiterem Zusatz großer Wassermengen konstant.

Versuchsreihe III. Es handelte sich nunmehr um die Aufklärung der Wirkung fremder starker Säuren auf das Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HF--HSO}_3\text{F--H}_2\text{O}$ . Es kamen nur Säuren in Frage, die mit keiner der Gleichgewichtskomponenten reagieren. Leider war es aus experimentellen Gründen nicht möglich, sie in wasserfreiem Zustande zu verwenden. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, waren alle Säuren nach dem Verhältnis von 1 Mol Säure : 2,2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Es wurden 69,37%ige Perchlorsäure, 59,68%ige Salpetersäure und 80,83%ige Benzolsulfosäure benutzt. Man verfuhr in der Weise, daß die gleichen Mengen an Ausgangssäuren wie in der 2. Versuchsreihe zur Anwendung gelangten (also 2,28 g Schwefelsäure und 0,38 g Flußsäure), doch wurde vor der Zugabe der Flußsäure erst eine gewogene Menge der fremden Säure zur Schwefelsäure gegeben. Bei sämtlichen Versuchen enthielten also die Ausgangsgemische gleiche Mengen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF, hingegen steigende Mengen an fremder Säure und auch an  $\text{H}_2\text{O}$ , da ja wäßrige Säuren zur Anwendung gelangen mußten. Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 3

Einfluß steigender Perchlorsäuremengen

Anfangskonzentrationen in Mol				Gleichgewichtskonzentrationen in Mol				K
$\text{H}_2\text{SO}_4$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_3\text{F}$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	
1	0,302	1,19	0,24	0,871	0,129	0,173	1,32	1,13
1	0,311	1,88	0,51	0,909	0,091	0,220	1,97	0,90
1	0,306	3,11	1,01	0,952	0,048	0,258	3,15	0,62
1	0,311	4,67	1,65	0,976	0,024	0,287	4,70	0,41
1	0,307	6,82	2,52	0,986	0,014	0,293	6,83	0,33

Tabelle 4

Einfluß steigender Salpetersäuremengen

Anfangskonzentrationen in Mol				Gleichgewichtskonzentrationen in Mol				K
$\text{H}_2\text{SO}_4$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_3\text{F}$	HF	$\text{H}_2\text{O}$	
1	0,314	1,28	0,28	0,932	0,068	0,246	1,35	0,40
1	0,308	1,97	0,57	0,980	0,020	0,289	1,99	0,14
1	0,305	3,20	1,10	0,997	0,003	0,302	3,21	0,03
1	0,310	4,81	1,78	0,999	0,001	0,310	4,81	0,01
1	0,305	7,09	2,74	0,999	0,0003	0,305	7,09	0,01

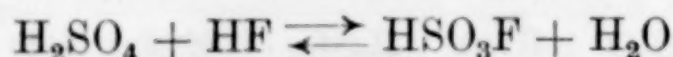
Tabelle 5  
Einfluß der Benzolsulfosäure

Anfangskonzentrationen in Mol				Gleichgewichtskonzentrationen in Mol				K
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>3</sub> F	HF	H <sub>2</sub> O	
1	0,309	1,51	0,43	0,952	0,048	0,261	1,56	0,30

Die in den Gleichgewichten vorliegenden [H<sub>2</sub>O]- und [HSO<sub>3</sub>F]-Konzentrationen sind in Fig. 2 zueinander in Beziehung gesetzt. Doch kann die Konzentration der fremden Säuren bei dieser Darstellungsweise nicht in Erscheinung treten. War früher bei der Phosphorsäurereaktion<sup>1)</sup> eine außerordentlich starke Wirkung der Perchlorsäure nach der Seite der Fluorosäurebildung und eine weiter-schreitende Erhöhung des Gleichgewichtsquotienten beobachtet worden, und hatten sich die anderen starken Säuren als fähig erwiesen, trotz steigender Wassermenge das Absinken von *K* recht kräftig zu verzögern, so ist das Bild bei den eben beschriebenen Versuchen ein wesentlich anderes. Die Perchlorsäure schwächt den übermäßigen Einfluß der steigenden Wassermengen zwar ab, *K* sinkt aber trotzdem. Noch wesentlich schwächer ist der Einfluß der Salpetersäure und der Benzolsulfosäure. Bei Anwesenheit dieser beiden Säuren und einer bestimmten Wassermenge wird wohl etwas mehr Fluorsulfonsäure gebildet, als wenn das Wasser nur allein vorhanden ist. Doch sind in den meisten Konzentrationsgebieten die positiven Effekte recht klein und analytisch nicht mehr sicher festzulegen. Hier bestehen demnach Unterschiede im Verhalten der beiden Gleichgewichtsreaktionen. Hingegen hängt auch beim Schwefelsäuregleichgewicht wie bei der Phosphorsäurereaktion die Beeinflussung des Gleichgewichtes nicht von der Stärke der zugefügten fremden Säure ab. Die sehr starke Benzolsulfosäure, die fast die gleiche Acidität wie die Perchlorsäure besitzt<sup>2)</sup>, wirkt auf die Umsetzung der Schwefelsäure mit Flußsäure nur in dem Maße ein, wie die wesentlich schwächere Salpetersäure.

#### Diskussion der Ergebnisse

Fremde Säuren wirken auf das Gleichgewicht



nicht durch ihre Acidität ein, da ihre Wirksamkeit von ihrer Stärke nicht merklich abhängig ist. Ihr Einfluß muß auf denselben Ur-

<sup>1)</sup> W. LANGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 44.

<sup>2)</sup> B. BLASER, Vortrag vor der Deutschen chem. Gesell. am 11. Juli 1932.



sachen beruhen, die früher für die Reaktion der Phosphorsäure mit Flußsäure festgestellt wurden: nämlich auf ihrer Wasserbindung durch Hydratbildung. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, die von der fremden Säure festgehalten werden, sind dem Gleichgewicht entzogen. Sie können nicht mehr an der Reaktion teilnehmen, so daß wegen der verringerten  $[\text{H}_2\text{O}]$ -Konzentration das Gleichgewicht etwas nach der Seite der Fluorosäurebildung hin verschoben wird.

Die Menge dieses aus dem Gleichgewicht entfernten Wassers ist auf einfache Weise angenähert festzustellen. Man entnimmt den Versuchsergebnissen, welche  $[\text{H}_2\text{O}]$ -Konzentration bei einem bestimmten Versuch in Gegenwart einer fremden Säure im Gleichgewicht vorhanden war (Tabelle 3—5). Die  $[\text{HSO}_3\text{F}]$ -Konzentration betrage dabei beispielsweise 0,13. Dann wird aus Fig. 2 ermittelt, welche Wasserkonzentration auf Kurve I (gewonnen durch Benutzung der Werte der Tabelle 2) der gleichen Fluorsulfonsäurekonzentration (in unserem Beispiel von 0,13), nun aber in Abwesenheit fremder Säuren, entspricht. Die Differenz der beiden  $[\text{H}_2\text{O}]$ -Konzentrationen liefert uns dann die Zahl der aus dem Gleichgewicht entfernten Mole  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Quotient aus dieser Zahl und der Zahl der bei dem betrachteten Versuch gleichzeitig anwesenden Mole fremder Säure gibt an, wieviel Mole  $\text{H}_2\text{O}$  durch 1 Mol Fremdsäure dem Gleichgewichtsgemisch jeweils entzogen werden.

Die auf dem angedeuteten Wege errechneten Werte sind in Tabelle 6 verzeichnet. Um einen Vergleich mit den Ergebnissen der früheren Untersuchung über die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Umsetzung zu ermöglichen, enthält die Aufstellung noch Angaben über die Größe des Quotienten aus der molaren Konzentration der fremden Säure und der des gesamten, im Gleichgewicht vorhandenen Wassers.

Tabelle 6

Säurekonzentration und gebundene  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle

	Perchlorsäure					Salpetersäure					Benzol-sulfo-säure
[Fremdsäure] [gesamt. $\text{H}_2\text{O}$ ]	0,180	0,260	0,321	0,350	0,369	0,208	0,288	0,342	0,369	0,387	0,275
Mol $\text{H}_2\text{O}$ durch 1 Mol Fremdsäure gebunden ...	1,18	1,52	1,75	1,87	1,98	0,19	0,51	0,81	0,93	0,98	0,47

Zur Veranschaulichung sind die Ergebnisse noch einmal in Fig. 3 dargestellt. Mit steigender Menge der fremden Säure steigt auch die von dieser gebundene Wassermenge. Bei der gewählten zeichnerischen Darstellung ist ein geradliniger Zusammenhang zwischen Säurekonzentration und Hydratbildung zu erkennen. Es ist sofort ersichtlich, daß die Überchlorsäure unter vergleichbaren Bedingungen wesentlich mehr Wasser bindet (bis zu 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) als Salpetersäure (bis zu 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Benzolsulfosäure, wobei die Sulfosäure ungefähr die gleiche Wirkung entfaltet wie  $\text{HNO}_3$ .

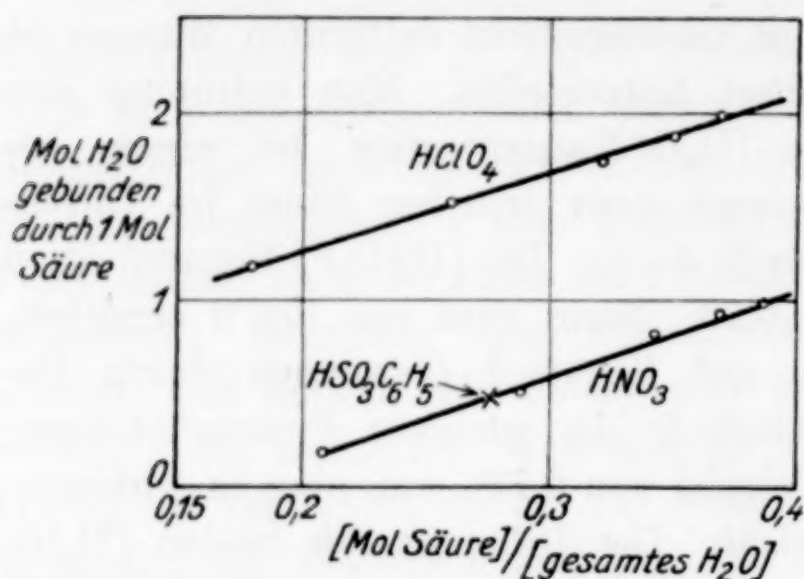


Fig. 3. Wasserbindung durch fremde Säuren in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Säuren (Konzentration ausgedrückt durch den Quotienten  $[\text{Mol Säure}]/[\text{gesamtes H}_2\text{O}]$ )

tion an Perchlorsäure die Bindung von Wassermolekülen durch  $\text{HClO}_4$  geradlinig ab. Übereinstimmung im Verhalten der beiden Gleichgewichte besteht allerdings darin, daß die anderen fremden Säuren mit steigender Konzentration in beiden Fällen mehr Wasser binden.

Eine qualitative Erklärung dieser Dinge scheint zum Teil möglich zu sein. Phosphorsäure hat wesentlich schwächere hydratbildende Kräfte als Schwefelsäure. In den Gleichgewichten wird mit steigender Zugabe der Fremdsäure auch der Wassergehalt vergrößert; und zwar wird das Wasser im Falle der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Reaktion zum größeren Teil nicht durch die Gleichgewichtssäuren gebunden vorliegen; den fremden Säuren stehen also bei steigendem Zusatz größere, steigende Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Bindung zur Verfügung. Im Schwefelsäuregleichgewicht hingegen ist das Wasser durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wesentlich fester gebunden, so daß durch die fremden Säuren weniger Wasser gebunden und das Gleichgewicht also nur weniger beeinflußt werden kann. Es scheint demnach ein gleichartiges, nur gradmäßig verschiedenes Verhalten vorzuliegen. Warum aber  $\text{HClO}_4$  als einzige Säure und

(bis zu 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Benzolsulfosäure, wobei die Sulfosäure ungefähr die gleiche Wirkung entfaltet wie  $\text{HNO}_3$ .

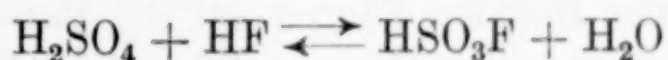
Das Phosphorsäuregleichgewicht (l. c.) verhält sich gegen den Einfluß fremder Säuren anders. Erstens wird hier durch alle Säuren unter gleichen Konzentrationsbedingungen mehr Wasser gebunden, und dann nimmt mit steigender Konzentra-



zwar nur bei den Versuchen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ein herausfallendes Verhalten zeigt und mit steigender Konzentration weniger Wasser zum Hydrat bindet, ist vorläufig unerklärlich.

Die beiden betrachteten Gleichgewichte zeigen noch einen sehr wesentlichen weiteren Unterschied: Bei Gegenwart größerer Wassermengen tritt zwischen Fluorwasserstoff und Schwefelsäure keine meßbare Reaktion mehr ein. Die Gleichgewichtskonstante sinkt mit steigender  $[\text{H}_2\text{O}]$ -Konzentration schnell auf 0. Mit Phosphorsäure bekommt man dagegen immer noch eine Reaktion, die, wenn eine bestimmte  $[\text{H}_2\text{O}]$ -Konzentration überschritten ist, mit konstantem Quotienten  $K$  verläuft. Es scheint also, worauf schon W. TRAUBE hingewiesen hat, daß die Ionen der Schwefelsäure nicht zur Umsetzung mit HF befähigt sind. Hingegen liefern Salze der Phosphorsäure recht beträchtliche Mengen von Fluorphosphat bei der Einwirkung von Flußsäure.<sup>1)</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch Schwefelsäure bei höheren Wasserkonzentrationen mit gleichbleibendem  $K$  reagiert. Der Effekt kann vielleicht nur so klein sein, daß er analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Die Frage, ob in dieser Hinsicht ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Reaktionen besteht, kann also mit dieser Einschränkung, daß es sich im einen Falle höchstens um minimale Umsetzungen handeln könnte, noch offen bleiben.

Die Frage, die überhaupt den Anstoß zu den Untersuchungen gegeben hat: warum Wasser bei höheren Konzentrationen der Komponenten einen so außerordentlich großen Einfluß auf die Gleichgewichte ausübt, muß vorläufig unbeantwortet bleiben. Im übrigen ist auch bezüglich des Schwefelsäuregleichgewichtes festzustellen, worauf schon TRAUBE und REUBKE (l. c.) hinwiesen, daß die Formulierung



die tatsächliche Sachlage keineswegs erschöpft. Wir wissen nicht, in welcher Form die analytisch mit befriedigender Genauigkeit zu messenden Komponenten im Gleichgewicht wirklich vorliegen. Wir müssen ein vorläufig unentwirrbares System von Ionen und Molekülen annehmen, die in komplizierter Wechselwirkung miteinander stehen.

#### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in Anlehnung an die Methode von TRAUBE und REUBKE durchgeführt. In ein gewogenes Platinfläschchen

<sup>1)</sup> W. LANGE u. G. STEIN, Ber. 64 (1931), 2777.

wurden nacheinander Schwefelsäure und Flußsäure, oder Schwefelsäure, Wasser und Flußsäure, oder Schwefelsäure, fremde Säure und Flußsäure in der angegebenen Reihenfolge hineinpipettiert und nach jeder Zugabe auf  $\frac{1}{10}$  mg gewogen. Erforderlichenfalls wurde vor dem Zugeben gekühlt. Zuletzt wurde der Inhalt des Fläschchens vollkommen durchmischt. Darauf folgte die Aufbewahrung bei  $24^{\circ}$ , die 3—24 Stunden dauerte, in jedem Fall das mehrfache der Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich war. Das Säuregemisch wurde dann durch Eingießen in die ungefähr berechnete Menge von Alkalilauge, welche auf  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  abgekühlt worden war, neutralisiert. Die Lösung mußte zum Schluß schwach alkalisch sein. Sie wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Darauf wurde  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugegeben, bis keine Fällung mehr auftrat und ein kleiner Überschuß an  $\text{Ba}^{++}$ -Ionen vorhanden war. Der Niederschlag wurde auf der mit drei Filtern bedeckten Nutsche schnell abgesaugt. Das Ammoniumcarbonat hatte den Zweck, durch Mitfällung von  $\text{BaCO}_3$  die Form der bei Raumtemperatur erhaltenen Fällung so zu beeinflussen, daß ein Filtrieren in wenigen Minuten möglich war. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen. Man säuerte das Filtrat mit  $\text{HCl}$  an und erhielt möglichst lange Zeit im Sieden. Sollte die  $\text{BaSO}_4$ -Nachfällung durch Papier filtriert werden, so konnte ein vollkommen stoßfreies, unbeaufsichtigtes Sieden erzielt werden, indem gleich zu Beginn des Erhitzens ein Streifen quantitativen Filtrierpapiers auf dem Boden des Becherglases durch einen daraufgestellten Glasstab festgehalten wurde. Daß immer mit möglichst gleichen Konzentrationsverhältnissen gearbeitet wurde, bedarf keines Hinweises.

Der Einfluß der fremden Säuren auf die  $\text{BaSO}_4$ -Fällung wurde in besonderen Versuchsreihen festgestellt und in Rechnung gesetzt. Doch gaben schon die unkorrigierten Werte das gleiche, vorhin beschriebene Bild. In weiteren Versuchen wurde dann zur Kontrolle auch die Schwefelsäure aus der ersten Fällung bestimmt, ferner die Nachfällung durch Aufschluß besonders analysiert, des weiteren die Fluorsulfonsäure direkt als Nitronsalz<sup>1)</sup> bestimmt. Versuche, bei denen nur kleine Mengen von  $\text{HSO}_3\text{F}$  gebildet worden waren, wurden mehrfach wiederholt, um einen sicheren Mittelwert zu erhalten. In den nachfolgenden experimentellen Daten sind die  $\text{BaSO}_4$ -Werte schon korrigiert.

<sup>1)</sup> W. TRAUBE u. E. REUBKE, Ber. 54 (1921), 1619.



Tabelle 7  
Steigende Flußsäuremengen

Angewandt in g		Erhalten g $\text{BaSO}_4$ (Nachfällung)
99,35%ige Schwefelsäure	37,17%ige Flußsäure	
3,3283	0,0387	0,1388
2,2907	0,0658	0,2335
6,0018	0,3855	1,5147
3,4961	0,3861	1,3360
2,3057	0,3795	1,0868
2,0757	0,3826	0,9929
1,7486	0,3816	0,8217
1,6455	0,3800	0,7606
1,4080	0,3830	0,5970
1,1898	0,3819	0,4147
0,8861	0,3816	0,2035
0,6431	0,3752	0,0729
0,9232	1,0425	0,0181
0,7655	1,0676	0,0074
0,7180	1,2638	0,0023

Tabelle 8  
Steigende  $\text{H}_2\text{O}$ -Mengen

Angewandt in g			Erhalten g $\text{BaSO}_4$ (Nachfällung)
99,35%ige Schwefelsäure	37,17%ige Flußsäure	Wasser	
2,3057	0,3795	—	1,0868
2,2724	0,3764	0,1187	0,7172
2,2719	0,3766	0,2672	0,3330
2,2923	0,3884	0,3830	0,1531
2,2649	0,3859	0,5581	0,0503
2,2750	0,3882	0,6115	0,0345
2,2848	0,3881	0,7313	0,0159
2,2590	0,3785	1,2079	0,0035

Tabelle 9  
Zugabe von Perchlorsäure

Angewandt in g			Erhalten g $\text{BaSO}_4$ (Nachfällung)
99,35%ige Schwefelsäure	37,17%ige Flußsäure	69,37%ige Perchlorsäure	
2,3474	0,3867	0,8206	0,7164
2,2404	0,3798	1,6843	0,4835
2,2943	0,3832	3,4113	0,2611
2,2830	0,3877	5,5122	0,1317
2,2463	0,3760	8,3019	0,0735

Tabelle 10  
Zugabe von Salpetersäure

Angewandt in g			Erhalten g BaSO <sub>4</sub> (Nachfällung)
99,35%ige Schwefelsäure	37,17%ige Flußsäure	59,68%ige Salpetersäure	
2,2645	0,3877	0,6731	0,3640
2,2732	0,3822	1,3921	0,1061
2,2627	0,3766	2,6559	0,0173
2,2808	0,3861	4,3308	0,0043
2,3041	0,3834	6,7636	0,0019

Tabelle 11  
Zugabe von Benzolsulfosäure

Angewandt in g			Erhalten g BaSO <sub>4</sub> (Nachfällung)
99,35%ige Schwefelsäure	37,17%ige Flußsäure	80,83%ige Benzolsulfosäure	
2,2489	0,3794	1,9100	0,2549

#### Zusammenfassung

Das Gleichgewicht



wurde näher untersucht. Bei der Einwirkung steigender Mengen von wäßriger Flußsäure auf Schwefelsäure wächst anfänglich die Menge der gebildeten Fluorsulfonsäure, um schließlich schnell abzunehmen und endlich gleich 0 zu werden. Wird die Wasserkonzentration im Gleichgewicht kontinuierlich gesteigert, so sinkt die [HSO<sub>3</sub>F]-Konzentration wesentlich schneller, als es dem Massenwirkungsgesetz entsprechen würde, und erreicht schon bald den Wert 0. Zugesezte fremde starke Säuren verschieben das Gleichgewicht mehr oder weniger zugunsten der Fluorsulfonsäurebildung. Ihre Wirkung ist darauf zurückzuführen, daß sie durch Hydratbildung dem Gleichgewicht Wasser entziehen, so daß die nach rechts verlaufende Reaktion begünstigt wird. Die Wirkung der fremden Säuren beruht nicht auf deren Acidität. Sie ist unabhängig von der Stärke der Säuren.

Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Versuche sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ergebenster Dank ausgesprochen.

*Berlin, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1933.



## Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand

Von K. HILD und G. TRÖMEL

Die Verbindungsbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Calciumoxyd und Kieselsäure ist in der letzten Zeit verschiedentlich untersucht worden. So stellte W. DYCKERHOFF<sup>1)</sup> fest, daß beim Erhitzen von Calciumoxyd und Kieselsäure immer zuerst das Orthosilikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  entsteht, gleichgültig, in welchem Verhältnis die Oxyde gemischt sind. Erst durch weiteres Erhitzen soll sich diese Verbindung dann mit dem Rest der Ausgangsstoffe zu dem der Mischung entsprechenden Silikat umsetzen. Es ist aber nicht klar ersichtlich, ob dieser Vorgang nur bei Temperaturerhöhung oder auch bei längerem Glühen bei gleicher Temperatur abläuft.

Eine eingehende Untersuchung dieses bemerkenswerten Reaktionsablaufes stammt von I. WEYER<sup>2)</sup>, der zu dem Ergebnis kommt, daß von 650—735° die Wollastonitbildung über das zuerst entstandene Orthosilikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  erfolgt in Übereinstimmung mit der von DYCKERHOFF vertretenen Anschauung. Bei höheren Temperaturen werden dagegen in den nur kurze Zeit erhitzten Gemengen stets Orthosilikat und Wollastonit nebeneinander gefunden. Daraus und aus der mikroskopischen Betrachtung der entstandenen Kristalle wird gefolgert, daß bei 1050—1250° die Reaktion zwischen Calciumoxyd und Kieselsäure unmittelbar zu Monocalciumsilikat führt und daß sich bei 815—835° die beiden Verbindungen  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  gleichzeitig nebeneinander bilden. Die Bildung des  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  bei den hohen Temperaturen wird auf Ungleichmäßigkeiten im Gemenge (örtlichen Kalküberschuß) zurückgeführt. Die Frage der vollständigen Silikatbildung wird nicht näher behandelt. In dieser Hinsicht liegen Angaben von H. EHRENBERG<sup>3)</sup> vor, der als

<sup>1)</sup> W. DYCKERHOFF, Diss. Frankfurt a. M. 1925; Zement 14 (1925), 3—6 und 21—24.

<sup>2)</sup> I. WEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 209 (1932), 409—428.

<sup>3)</sup> H. EHRENBERG, Z. phys. Chem., Abt. B 14 (1931), 421—434.

Mindesttemperatur zur Bildung von Wollastonit 660—750° bestimmt, ohne aber auf den Verlauf der Umsetzung einzugehen.

Wir sind zu unseren Versuchen dadurch veranlaßt worden, daß K. HILD bei Strahlungsmessungen an Oxyden und Oxydgemengen, die für feuerfeste Zwecke Verwendung finden können, auch Kalk-Kieselsäuregemische untersuchte. Dafür war es notwendig, die während des Erhitzens derartiger Gemenge ablaufenden Reaktionen zu erkennen bzw. zu wissen, nach welcher Zeit sich die Zusammensetzung nicht mehr ändert. Die aus dem Schrifttum bekannten, oben besprochenen Ergebnisse lassen aber Unklarheiten bestehen. Die Deutung des Reaktionsablaufes bei der Temperatur von 1000°, bei der wir unsere Untersuchungen durchführten, ist z. B. hinsichtlich der anfänglichen, durch Ungleichmäßigkeiten hervorgerufenen gleichzeitigen Bildung von Wollastonit und Orthosilikat nicht befriedigend. Daher soll nachstehend kurz über unsere Ergebnisse berichtet werden.

#### Plan und Durchführung der Versuche

Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Reaktion in pulverförmigen Oxydgemengen sind heute durch die Arbeiten von G. TAMMANN, J. A. HEDVALL, W. JANDER und K. FISCHBECK<sup>1)</sup> bekannt. Der Verlauf der Umsetzungen wird weitgehend bestimmt durch die Aufeinanderfolge zweier Vorgänge, die unmittelbare Reaktion an den sich berührenden Kornoberflächen, wobei ein Einfluß von Korngröße und Vermischungsgrad bemerkbar sein muß, und den weiteren Umsatz, der von der Diffusion durch die Schichten des ersten Reaktionsproduktes abhängig ist. Ein Beispiel für diese Zusammenhänge, bei dem es vor allem gelungen ist, die beiden Reaktionen gut voneinander zu trennen, hat K. HILD<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Bildung des Zinkspinells  $\text{Al}_2\text{ZnO}_4$  aus Zinkoxyd und Aluminiumoxyd gegeben. Bei der Umsetzung zwischen Kalk und Kieselsäure haben derartige Gesichtspunkte bisher nur teilweise Berücksichtigung gefunden. So beschreibt WEYER<sup>3)</sup> eingehend die um

<sup>1)</sup> Schrifttum in einem zusammenfassenden Bericht von J. A. HEDVALL, Z. angew. Chemie **44** (1931) 781—788. Von späteren Arbeiten: W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 135—153; G. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442—449; H. KITTEL u. G. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 26—33; **212** (1933), 209—213; W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 55—64.

<sup>2)</sup> K. HILD, Z. phys. Chem., Abt. A **161** (1932), 305—314.

<sup>3)</sup> I. WEYER, l. c.



die Kieselsäurekörner gebildeten Reaktionsschichten. Da nun aber die Wollastonitbildung einen von der Zusammensetzung des Gemenges durchaus abweichenden Verlauf nimmt, liegt es nahe, bei dieser Reaktion die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu verfolgen. Auf diese Weise kann erstens endgültig klargestellt werden, welche instabilen Zwischenprodukte sich überhaupt bilden. Zweitens darf erwartet werden, daß dadurch die Ursachen für dieses überraschende Verhalten deutlicher werden.

Bei einer bestimmten Temperatur stehen für eine derartige Untersuchung mehrere Wege zur Verfügung. Einmal ist es möglich, bei gleichen Ausgangsstoffen die Umsetzung durch Veränderung der Korngröße und des Grades der Vermischung der beiden Stoffe zu beeinflussen. Dann kann man aber auch durch Wahl verschiedenartiger Ausgangsstoffe veränderte Bedingungen erzielen, da sowohl Kieselsäure als auch Kalk in verschiedener Form in die Gemenge eingeführt werden können. Im allgemeinen wird man von derartigen Versuchen einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwarten dürfen. In unserem besonderen Fall aber muß es bei sehr erheblichen Änderungen vor allem des Vermischungsgrades möglich erscheinen, daß die Reaktion hinsichtlich der Bildung der instabilen Zwischenprodukte beeinflußt wird, weil bei sehr geringer Korngröße und guter Durchmischung die Bedeutung der Diffusion stark vermindert wird.

Bei unseren Versuchen benutzten wir Gemenge mit dem molekularen Mischungsverhältnis  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$ . Für Kieselsäure standen zur Verfügung:

1. Quarz als Dörentruper Kristallquarzmehl (Korngröße 3—12  $\mu$ ),
2. daraus hergestellte gefällte Kieselsäure, deren Wassergehalt zwischen 20 und 80% schwankte,

für Calciumoxyd:

1. Calciumcarbonat p. a. von E. MERCK (Korngröße 1—2  $\mu$ ),
2. Calciumoxyd, hergestellt durch Glühen von Calciumcarbonat bei 1600° (Korngröße 2—5  $\mu$ ).

Eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist natürlich auch durch Änderung der Temperatur zu erzielen. Dabei ist von vornherein nicht sicher zu entscheiden, ob wirklich nur die Geschwindigkeit geändert wird, oder ob nicht auch grundsätzliche Verschiebungen durch Wechsel in den Stabilitätsbeziehungen der Reaktionsprodukte auftreten. Wir haben daher unsere Untersuchungen immer bei der

gleichen Temperatur ausgeführt und dafür, wie schon erwähnt, 1000° gewählt.

Die Proben wurden nach längerem Durchmischen im Mörser in einem Platinschiffchen in den auf 1000° aufgeheizten Silitstabofen gebracht. Die Erhitzung wurde von Zeit zu Zeit unterbrochen und die Stoffe gemörsert, um Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der Bestandteile möglichst weitgehend auszugleichen. Die über eine gewünschte Zeit erhitzten Gemische wurden mikroskopisch nach dem Einbettungsverfahren und röntgenographisch nach DEBYE-SCHERRER untersucht. Auf die Einzelheiten der Bestimmungsverfahren braucht nicht näher eingegangen zu werden, da sie aus den eingangs angeführten Arbeiten genügend bekannt sind.

Auf eine Schwierigkeit bei der Wahl einer Wollastonitprobe für eine Vergleichs-Röntgenaufnahme soll jedoch noch hingewiesen werden. Wir haben für diesen Zweck natürlich vorkommenden Wollastonit von Auerbach an der Bergstraße, durch Reaktion im festen Zustand gewonnenen Wollastonit und solchen, der durch Umwandlung von Pseudowollastonit in einer Calciumchloridschmelze dargestellt worden war<sup>1)</sup>, benutzt. Dabei wurden teilweise beträchtliche Intensitätsunterschiede der Interferenzlinien beobachtet. Diese lassen sich durch den Einfluß des Kristallhabitus erklären, wie ihn J. BÖHM und F. GANTER<sup>2)</sup> abgeleitet haben. Wir haben deshalb zum Vergleich nur die Aufnahmen des durch Reaktion im festen Zustand hergestellten Wollastonits herangezogen. Dieser zeigt, wie bei seiner mikroskopischen Bestimmung festgestellt wurde, ganz unregelmäßige Kornbegrenzungen. Infolgedessen sind keine bevorzugten Reflexionen möglich, während die Wollastonitproben anderer Herkunft infolge ausgesprochener Spaltbarkeit auch nach dem Zerkleinern im Mörser Kornoberflächen aufweisen, die bevorzugt reflektieren. Außerdem können beim natürlichen Wollastonit noch Verunreinigungen von Einfluß sein.

#### **Einfluß verschiedenartiger Ausgangsstoffe auf den Verlauf der Reaktion**

Wir haben zuerst den Verlauf der Umsetzungen bei Wahl verschiedenartiger Ausgangsstoffe verfolgt. Bei den verschiedenen Gemengen treten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten auf, die in der nachstehenden Tabelle 1 deutlich an der zur vollständigen Wollastonitbildung nötigen Zeit zu erkennen sind.

<sup>1)</sup> B. KARANDÉEFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1910), 188—197.

<sup>2)</sup> J. BÖHM u. F. GANTER, Z. Kristallogr. **69** (1929), 17—25.



Tabelle 1  
Zeit zur vollständigen Wollastonitbildung bei 1000°

Gemenge	Zeit in Stunden	Gemenge	Zeit in Stunden
Quarz + CaO	400 *)	Gef. SiO <sub>2</sub> + CaO	125
Quarz + CaCO <sub>3</sub>	87	Gef. SiO <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub>	80

\*) Nach 400 Stunden nahezu vollständig.

Es ist zu erkennen, daß die Gemische mit Calciumcarbonat sich durch eine wesentlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnen. Dies ist nach den Anschauungen von W. JANDER und E. HOFFMANN<sup>1)</sup> dadurch bedingt, daß die feine Verteilung des Calciumcarbonats die Diffusionsstellen vermehrt und die Diffusionswege verkürzt. Weiterhin wirkt hier auch noch eine Umwandlung der Kieselsäure in Cristobalit mit, auf die wir weiter unten noch eingehen. Auch die Wahl der Ausgangsstoffe für die Kieselsäure ist von Einfluß, da der Aufbau der gefällten Kieselsäure im Vergleich zu dem der Quarzkristalle größere Störungen aufweist.

Um die Art der gebildeten instabilen Zwischenprodukte kennen zu lernen, ist es zweckmäßig, die langsamste Reaktion, die zwischen Quarz und hochgeglühtem Calciumoxyd, zu benutzen. Die nachstehende Übersicht zeigt die Ergebnisse der Untersuchung an verschieden lange Zeit erhitzten Gemischen. Darin sind nur die Reaktionsprodukte aufgeführt, nicht aber die daneben teilweise noch vorhandenen Ausgangsstoffe.

Tabelle 2  
Übersicht über den Verlauf der Reaktion in Gemengen aus Quarz und hochgeglühtem Calciumoxyd

Erhitzungsdauer in Stunden	Reaktionsprodukte
5	sehr wenig $\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>
40	$\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub>
80	$\beta$ -2CaO·SiO <sub>2</sub> , 3CaO·SiO <sub>2</sub> , $\beta$ -CaO·SiO <sub>2</sub>
160	viel 3CaO·2SiO <sub>2</sub> , $\beta$ -CaO·SiO <sub>2</sub>
305	3CaO·2SiO <sub>2</sub> , sehr viel $\beta$ -CaO·SiO <sub>2</sub>
400	nahezu vollständig $\beta$ -CaO·SiO <sub>2</sub>

Bei der Betrachtung der einzelnen Erhitzungsstufen fällt am meisten auf, daß sich auch nach 40 Stunden noch kein Wollastonit gebildet hat, sondern daß nach dieser Zeit das Gemenge nur aus  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> und Quarz besteht. Erst danach setzt mit recht ge-

<sup>1)</sup> W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 135 bis 153.

ringer Geschwindigkeit die Bildung von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und Wollastonit ein. Dieser langsame Fortgang der Reaktion wird sicher dadurch verursacht, daß die Quarzkörner immer von sehr deutlichen Reaktionsrändern vom  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  bzw.  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  umgeben sind, in der Art, wie sie J. WEYER<sup>1)</sup> bei dieser Reaktion beschrieben hat. Der Verlauf der Reaktion ist infolgedessen ganz von dem Konzentrationsausgleich durch Diffusion durch die ersten Reaktionsschichten abhängig.

Aus diesen Befunden muß der Schluß gezogen werden, daß bei  $1000^\circ$  die Reaktion zwischen Calciumoxyd und Kieselsäure so verläuft, daß sich zuerst das Orthosilikat in der  $\beta$ -Modifikation bildet. Für eine gleichzeitige Bildung von Wollastonit konnten keine Anzeichen gefunden werden, sondern diese Verbindung bildet sich erst viel später. Wir können daher die Angaben von WEYER nicht bestätigen, denen zufolge entweder das Orthosilikat und der Wollastonit gleichzeitig gebildet werden oder Wollastonit allein die zuerst entstehende Verbindung ist.

Die in der Tabelle 3 wiedergegebenen Ergebnisse der Untersuchung bei den Gemischen mit Calciumcarbonat oder gefällter Kieselsäure bestätigen diese Schlußfolgerungen, da das Bild grundsätzlich das gleiche bleibt. Nur setzt die Wollastonitbildung schon

Tabelle 3

Übersicht über den Verlauf der Reaktion in Gemengen mit Calciumcarbonat oder mit gefällter Kieselsäure

Erhitzungs- dauer in Stunden		Quarz + $\text{CaCO}_3$	Gef. Kiesel- säure + $\text{CaO}$	Gef. Kiesel- säure + $\text{CaCO}_3$
2	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	+ — —	+ — —	+ — —
5	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	+ — —	viel — —	+ — +
40	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	+ wenig +	wenig viel +	+ — viel
80	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	— — allein (87 Std.)	— wenig +	— — allein
125	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$		— — allein	

<sup>1)</sup> J. WEYER, l. c.



früher ein, aber auch hier ist bei den 5 Stunden lang erhitzten Gemengen nur Orthosilikat und kein Wollastonit als Reaktionsprodukt zu erkennen. Lediglich bei der Reaktion zwischen gefällter Kieselsäure und Calciumcarbonat, die am schnellsten abläuft, und die von WEYER<sup>1)</sup> und EHRENBURG<sup>2)</sup> zu ihren Untersuchungen benutzt worden ist, ist bereits nach dieser Zeit Wollastonit zu beobachten.

In den Gemischen mit Calciumcarbonat und gefällter Kieselsäure ist die mikroskopische Bestimmung meist schwierig. Zwar tritt das  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  immer in deutlichen Kristallen auf, dagegen liegt der zum Schluß gebildete Wollastonit stets in kleinen, schlecht ausgebildeten Kristallen vor.

Bei diesen letzten Versuchen ist das Bild von dem Ablauf der Reaktion nicht so klar und eindeutig wie bei den langsamen Umsetzungen, so daß dadurch die abweichenden Deutungen WEYER's erklärt werden können. Doch muß zusammenfassend gesagt werden, daß gegenüber dem einwandfreien Befund bei der Reaktion zwischen Quarz und hochgeglühtem Calciumoxyd kein grundlegender Unterschied vorhanden ist, sondern daß die Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit allein ausreichen, die Zusammensetzung der verschieden lange Zeit erhitzten Gemische zu erklären. Der Einfluß der Reaktionsdauer ist immer sehr gut an den Verschiebungen im Mengenverhältnis von Orthosilikat,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und Wollastonit zu erkennen.

Aus den bisherigen Beobachtungen ergibt sich ein klares Bild über den Ablauf der Reaktion in Gemengen von Kieselsäure und Calciumoxyd im Molverhältnis 1:1. Zuerst bildet sich das Orthosilikat  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , in Übereinstimmung mit den Befunden von W. DYCKERHOFF<sup>3)</sup>, der nur kurze Erhitzungszeiten anwandte. Diese Verbindung setzt sich bei längerem Erhitzen bei gleicher Temperatur mit der noch vorhandenen Kieselsäure weiter um und bildet schließlich das der Zusammensetzung des Gemenges entsprechende Metasilikat  $\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Das Orthosilikat ist daher ein im Gemisch mit Kieselsäure instabiles Zwischenprodukt, das unter geeigneten Bedingungen in die stabile Phase, den Wollastonit, übergeht. Dabei wird teilweise noch ein zweites Zwischenprodukt gebildet, die Ver-

<sup>1)</sup> J. WEYER, l. c.

<sup>2)</sup> H. EHRENBURG, l. c.

<sup>3)</sup> W. DYCKERHOFF, l. c.

bindung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .<sup>1)</sup> Sie tritt in um so größerer Menge auf, je langsamer die Reaktion abläuft. In Gemengen von gefällter Kieselsäure und Calciumcarbonat, der schnellsten Reaktion, haben wir diese Verbindung nicht gefunden. Das kann darin begründet sein, daß wir nicht die geeigneten Zwischenstufen gewählt haben, es erscheint uns aber wahrscheinlicher, daß die Verbindung tatsächlich nicht auftritt. Daß auch WEYER, der recht schnell reagierende Gemische hatte, kein  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  gefunden hat, ist damit in Übereinstimmung. In diesem Fall ist bemerkenswert, daß schon nach kurzer Erhitzungszeit (5 Stunden) Wollastonit auftritt. Wir haben dieses Zusammenreffen des frühen Auftretens von Wollastonit und des Fehlens von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  auch bei bedeutend schneller ablaufenden Reaktionen, die wir noch besprechen werden, gefunden. Deshalb sind wir der Ansicht, daß beide Erscheinungen miteinander verknüpft und dadurch verursacht sind, daß die im Verhältnis zum Orthosilikat kleine Bildungsgeschwindigkeit des  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und der Vermischungsgrad zusammen wirksam sind. Eine genaue Darlegung dieser Verhältnisse wird sich erst dann geben lassen, wenn die Teilreaktionen, die zur Bildung der einzelnen Silikate führen, quantitativ bekannt sind. Wenn gut ausgebildete Reaktionsschichten von  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  um die Kieselsäurekörner auftreten, dann ist mit Sicherheit anzunehmen, daß bei dem nur recht langsamen Konzentrationsausgleich durch Diffusion das Orthosilikat immer über die Verbindung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  in das Metasilikat übergeht.

Wir möchten noch darauf aufmerksam machen, daß die von uns gefundenen Reaktionszeiten sicher keine allgemeine Gültigkeit haben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird noch von anderen Faktoren beeinflusst, wie z. B. der Häufigkeit des Durchmischens während des Erhitzens. Wir haben uns bemüht, diese Bedingungen so gleichmäßig wie möglich zu halten, so daß ein Vergleich der Werte untereinander berechtigt ist.

Bei einigen Versuchen haben wir nach dem Vorbild von H. EHRENBURG und J. WEYER die Ausgangsgemische unter hohem Druck zu Pastillen gepreßt. Da wir aber keine wesentliche Änderung gegenüber den ungepreßten Gemengen feststellen konnten, haben wir auf eine

<sup>1)</sup> Auf die Bildung dieser Verbindung haben schon S. NAGAI und K. AKIYAMA [Journ. Soc. chem. Ind. Japan **34** (1931), 471 B—473 B] aus analytischen Untersuchungen geschlossen. Allerdings beschreiben sie einen Reaktionsablauf, der insofern unwahrscheinlich ist, als sich  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  vor dem Orthosilikat bilden soll.



weitere Untersuchung verzichtet. In Übereinstimmung mit WEYER fanden wir teils eine nicht sehr erhebliche Beschleunigung und teils eine ebenfalls nicht sehr bedeutende Verzögerung der Reaktion.

#### Einfluß des Durchmischungsgrades auf den Verlauf der Reaktion

Nachdem wir bisher den Einfluß verschiedenartiger Ausgangsstoffe beobachtet hatten, versuchten wir nunmehr möglichst feine Verteilung der zur Reaktion zu bringenden Stoffe herzustellen und die dadurch bedingten Veränderungen des Reaktionsablaufes zu erkennen. Dafür wurden die Gemische aus Quarz bzw. gefällter Kieselsäure mit Calciumcarbonat benutzt. Bei Gemengen aus Quarz und Calciumcarbonat wird eine wesentlich bessere Durchmischung, als sie durch Verreiben im Achatmörser zu erzielen ist, dadurch erreicht, daß das Gemisch längere Zeit in einer sehr schnell laufenden Achatkugelmühle nach BLOCH-ROSSETTI mit 750 Umdrehungen pro Minute behandelt wird. Man erhält zwar eine recht gute Verteilung, die aber nicht ausreicht, um, abgesehen von einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang, eine wesentliche Veränderung im Ablauf zu erzwingen.

Wesentlich anders ist aber das Bild bei den Gemischen mit gefällter Kieselsäure und Calciumcarbonat. Hier kann man eine sehr feine Verteilung vor allem der Kieselsäure erreichen. Zu diesem Zweck wird die frisch gefällte Kieselsäure, die möglichst wenig ausflocken darf, mit dem Calciumcarbonat zusammen in Wasser geschüttelt und das Gemisch zur Trockne eingedampft. Wir können nicht angeben, welchen Grad der Durchmischung man auf diese Weise erreicht und es erscheint möglich, daß bei anscheinend gleicher Behandlung doch etwas verschiedene Durchmischung entsteht. Dementsprechend sind die Ergebnisse nicht einheitlich. Gemeinsam ist allen diesen Präparaten, daß nach längstens 20 Minuten die Umsetzung beendet ist, also eine außerordentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die bessere Durchmischung erzielt wird. Einzelne Proben reagierten aber noch wesentlich schneller. Bei diesen war die Umsetzung schon nach 5 Minuten — kürzere Zeiten wurden nicht beobachtet — beendet. Außerdem zeigen diese Gemische einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Es liegt bei Schluß der Umsetzung die bei Temperaturen über  $1200^{\circ}$  stabile  $\alpha$ -Modifikation vor, nicht die bei  $1000^{\circ}$  stabile  $\beta$ -Modifikation der Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Für die Bildung von Zwischenprodukten sind nach dieser Zeit keine Anzeichen vorhanden. Dagegen entspricht bei

den etwas langsamer reagierenden Gemengen, die nach etwa 20 Minuten umgesetzt sind, der Verlauf dem bei den früher beschriebenen Versuchen. Es tritt sehr deutlich  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  als Zwischenstufe auf und die Verbindung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ist nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Es ergibt sich nun die Frage, wodurch das verschiedene Verhalten dieser an und für sich gleich behandelten Gemische zu erklären ist. Die Unterschiede in den Reaktionszeiten sprechen dafür, daß trotz der gleichen Behandlung doch verschiedene Verteilungsgrade vorliegen. Unter dem Mikroskop sind aber keine Anzeichen dafür zu erkennen, sondern man sieht nur die verhältnismäßig großen Calciumcarbonatkörner von  $1\text{--}2\mu$  in der flockigen Kieselsäure gleichmäßig verteilt. Röntgenaufnahmen ergaben in allen Fällen nur die Linien des Calciumcarbonats. Es müßte sich also um Unterschiede handeln, die auf diese Weise nicht festzustellen sind. Man könnte daran denken, daß während des Schüttelns der wäßrigen Aufschwemmungen schon eine Adsorption stattfindet, und daß dieser Vorgang durch bis jetzt nicht erfaßte Umstände verschieden beeinflußt werden kann. Man ist in dieser Hinsicht aber nur auf Vermutungen angewiesen, so daß diese Frage ungeklärt bleiben muß. Ebenfalls läßt sich kein Grund angeben, warum bei den schnellsten Umsetzungen die instabile  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  entsteht und nicht die stabile  $\beta$ -Phase.

Zusammenfassend kann nunmehr über den Verlauf der Umsetzung in pulverförmigen Gemengen von Calciumoxyd und Kieselsäure bei dem Molverhältnis  $1:1$  und der Temperatur von  $1000^\circ$  gesagt werden, daß in einem sehr weiten Bereich der Reaktionsgeschwindigkeit sich zuerst das Orthosilikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  in der  $\beta$ -Modifikation bildet. Diese Verbindung reagiert mit der noch vorhandenen Kieselsäure weiter zu  $\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , dem Wollastonit. Dabei tritt häufig als weiteres instabiles Zwischenprodukt  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  auf. In besonderen Fällen dagegen kann die Bildung dieser nur träge entstehenden Verbindung unterbleiben. Bei der kürzesten beobachteten Reaktionsdauer ist ein ganz anderer Verlauf insofern möglich, als die Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  in ihrer  $\alpha$ -Modifikation gebildet wird, wobei bisher für Zwischenprodukte keine Anzeichen gefunden worden sind.

Nach Abschluß unserer Arbeit wurden uns durch einen kurzen Vortragsbericht die Ergebnisse einer ähnlichen Untersuchung von W. JANDER und E. HOFFMANN<sup>1)</sup> bekannt. Allerdings wird dabei

<sup>1)</sup> W. JANDER u. E. HOFFMANN, Vortrag auf der 46. Hauptversammlung des Vereins deutsch. Chem., Würzburg 1933; Z. angew. Chem. 46 (1933), 388.



hauptsächlich das Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe geändert und außerdem ist die Reaktionstemperatur  $1200^{\circ}$ . Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte werden besonders entwickelte chemisch-analytische Verfahren benutzt.<sup>1)</sup> Die Ergebnisse stehen in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den von uns entwickelten Anschauungen. Es wird angegeben, daß bei dem molaren Mischungsverhältnis 1 : 1 der Gehalt an Orthosilikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zuerst mit der Zeit zunimmt bis zu einem Höchstwert und zum Schluß wieder Null wird. Genau so verhält sich das  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , nur zeitlich später, so daß zum Schluß Wollastonit allein vorliegt. Das ist also durchaus der gleiche Verlauf, wie er von uns in einem sehr weiten Bereich der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $1000^{\circ}$  gefunden worden ist. Es ist sehr wertvoll, daß auf diese Weise gezeigt ist, daß mindestens zwischen  $1000$  und  $1200^{\circ}$  die Umsetzung gleichartig ist. Wir möchten darüber hinaus annehmen, daß der Reaktionsverlauf weitgehend unabhängig von der Temperatur ist, da WEYER jedenfalls für Temperaturen von  $650$ — $735^{\circ}$  übereinstimmende Befunde mitteilt.

#### Bildung von Cristobalit

Es sollen noch einige Beobachtungen erwähnt werden, die sich auf Veränderungen beziehen, die an der Kieselsäure während des Erhitzens beobachtet wurden. Bei den Gemischen von Quarz bzw. gefällter Kieselsäure mit Calciumcarbonat ist in einigen Versuchsreihen ein Teil der Kieselsäure, und zwar bereits nach 5 Minuten langer Erhitzung, in Cristobalit umgewandelt. In den Röntgenbildern der Zwischenstufen waren teilweise sehr kräftig seine Linien zu erkennen. Nach Entfernung des Calciumoxyds und der Reaktionsprodukte [nach dem neuen Verfahren von W. JANDER und E. HOFFMANN<sup>1)</sup>] war der Cristobalit auch mikroskopisch nachzuweisen.

Die Umwandlung trat ebenso in Gemischen ein, in denen Quarz mit weniger Calciumcarbonat erhitzt wurde, als dem Molverhältnis 1 : 1 entspricht. Bei Gegenwart von 25%  $\text{CaCO}_3$  war nach 2 Stunden bei  $1000^{\circ}$  ein großer Teil des Quarzes umgewandelt. In Gemengen mit 5%  $\text{CaCO}_3$  trat dagegen keine Umwandlung in der gleichen Zeit auf.

Die Umwandlung der Kieselsäure in Cristobalit war immer an die Anwesenheit von Calciumcarbonat geknüpft, in keinem Falle wurde sie in Gemengen mit hochgeglühtem Calciumoxyd beobachtet. Jedoch konnte das Auftreten von Cristobalit nicht in allen Versuchsreihen mit Calciumcarbonat festgestellt werden. Es muß viel-

<sup>1)</sup> W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. angew. Chem. 46 (1933), 76—80.

mehr noch ein weiterer uns unbekannter Faktor wirksam sein, der die Umwandlung begünstigt.

Nach früheren Untersuchungen von J. A. HEDVALL<sup>1)</sup> geht die Reaktion zwischen Cristobalit und Calciumoxyd schneller vonstatten als zwischen Quarz und Calciumoxyd. Unsere Befunde aus verschiedenen parallelen Versuchsreihen sind damit im Einklang. Falls die Umwandlung eintrat, ging die Reaktion deutlich schneller vonstatten. Die in Tabelle 1 angegebene Zeit gilt für einen derartigen Fall. Das Auftreten des Cristobalits ist nicht erstaunlich, da sowohl für gefällte Kieselsäure als auch für Quarz bekannt ist<sup>2)</sup>, daß schon bei 1000° die Neigung besteht, in diese Modifikation überzugehen. Nur scheint bei unseren Gemengen eine wesentliche Beschleunigung dieses Vorganges einzutreten.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion zwischen Calciumoxyd und Kieselsäure im Molverhältnis 1:1 bei 1000° wurde mit mikroskopischen und röntgenographischen Verfahren untersucht. Durch Wahl verschiedenartiger Ausgangsstoffe und durch Herstellung besonders guter Durchmischungen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit geändert; die Grenzwerte für die vollständige Umsetzung sind 5 Minuten und 400 Stunden. In dem Bereich der Reaktionsgeschwindigkeit von 20 Minuten an aufwärts bildet sich zuerst immer das Orthosilikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  in der  $\beta$ -Modifikation. Diese Verbindung reagiert mit der noch vorhandenen freien Kieselsäure weiter zu  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (Wollastonit). Dabei tritt häufig als weiteres instabiles Zwischenprodukt die Verbindung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  auf. In besonderen Fällen, die durch frühere Wollastonitbildung gekennzeichnet sind, kann dagegen die Bildung dieser träge entstehenden Verbindung unterbleiben. Bei der kürzesten Reaktionszeit von 5 Minuten ist ein ganz anderer Verlauf der Umsetzung insofern möglich, als die Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  in ihrer bei der Reaktionstemperatur instabilen  $\alpha$ -Modifikation gebildet wird, wobei für Zwischenprodukte keine Anzeichen gefunden wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist einer der Verfasser (K. H.) für ein Stipendium zu großem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **98** (1916), 57—69.

<sup>2)</sup> J. A. HEDVALL u. PER SJÖMAN, Z. Elektrochem. **37** (1931), 130—141.

**Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1933.



## Beitrag zur direkten Zementitbestimmung im Eisen

VON WALTER BAUKLOH UND OSKAR KLÖCKL

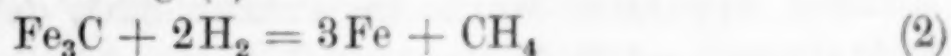
Mit 12 Figuren im Text

Die in der Praxis gebräuchlichste Methode der Zementitbestimmung in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ist die Differenzmethode, die darin besteht, daß der analytisch bestimmte Graphit- oder Temperkohlegehalt des Eisens vom Gesamtkohlenstoffgehalt abgezogen wird, um den Gehalt an gebundenen Kohlenstoff zu ermitteln. Im Gegensatz dazu besteht die Möglichkeit, den Zementit auf Grund seiner höheren Widerstandsfähigkeit gegenüber nicht-oxydierenden Säuren direkt zu bestimmen. In diesem Fall wird nur das Eisen in Lösung gebracht, während der Zementit und der nicht-gebundene Kohlenstoff im Rückstand bleiben. Aus der Eisenanalyse des Rückstandes läßt sich dann der Zementitgehalt errechnen. Diese Methode wird überall da zweckmäßig Anwendung finden müssen, wo man geringe Zementitgehalte neben hohen Kohlenstoffgehalten zu bestimmen hat, wie es zum Beispiel bei der Untersuchung des Reduktionsvorganges von Eisenoxyd mit festem Kohlenstoff der Fall sein kann, oder bei Zementationsversuchen mit Eisenpulver und Kohlenstoff. Es liegt weiterhin sehr nahe, diese Methode bei der Zementitbestimmung im Gußeisen mit hohen Kohlenstoffgehalten zu verwenden.

In der Literatur finden sich bereits eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Problem der direkten Zementitbestimmung befaßt haben.<sup>1-6)</sup> Die Schwierigkeiten bestehen vor allem darin, daß bei dieser Untersuchungsmethode der Zerfall des Zementits sowohl nach der Gleichung (1)



als auch nach der Gleichung (2)



<sup>1-6)</sup> F. MYLIUS, F. FÖRSTER u. G. SCHOENE, Z. anorg. Chem. **13** (1897), 38; G. MARS, Chem.-Ztg. **31** (1907), 488; G. TAMMANN u. K. EWIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 385; FR. KÖRBER u. W. KÖSTER, **5** (1924), 145; H. CRAMER, Chemikerausschußbericht (V. d. E.) Nr. 38; O. KEUNE, Bericht des Fachausschusses des V. d. E. Nr. 37.

möglich ist. Jede dieser Reaktionen bedeutet für die direkte Bestimmung des Zementits eine Fehlerquelle. Untersuchungen von R. SCHENK und R. STENKHOFF<sup>1)</sup> ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Säurezerlegung des Eisencarbides von der Ferroionenkonzentration. Die Tendenz der Abscheidung von elementarem Kohlenstoff erhöht sich mit steigender Ferroionenkonzentration. Die Bestimmung der beim Auflösen metallographisch definierter Eisensorten entstehenden Gase wurde von R. SCHENK, J. GIESSEN und F. WALTER<sup>2)</sup> durchgeführt. Der Hauptanteil der in den Lösungsgasen vorhandenen Kohlenwasserstoffe wurde als Propylen, Butylen, Ätylen und ferner auch Penten identifiziert. Im Rückstand wurden neben erheblichen Mengen elementar abgeschiedenen Kohlenstoffs höhere, flüssige Olefine gefunden. Der Anteil des Methans und des Äthans war in den gasförmigen Zersetzungsprodukten sehr gering. Ein Einfluß der Gefügebildung auf die Art der entstandenen Kohlenwasserstoffe konnte nicht festgestellt werden.

Die Ausführungen zeigen also, daß die Beständigkeit des Zementits gegenüber Säuren bestimmter Konzentration und damit auch die direkte Zementitbestimmung noch nicht eindeutig ist. Wie in einer Arbeit von E. MAURER und F. HARTMANN<sup>3)</sup> betont wird, sind die Ergebnisse von der Ausbildungsform und damit von der Vorbehandlung des zu untersuchenden Materials sehr stark abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen festzustellen, ob und inwieweit es unter Berücksichtigung der in den Lösungsgasen befindlichen Kohlenwasserstoffen möglich ist, zu einwandfreien Analysenergebnissen bei der direkten Zementitbestimmung zu gelangen. Da der Kohlenstoff der Lösungsgase nur aus dem Zerfall des Zementits stammen kann, so wäre dieser nach der Umrechnung auf Zementit bei der Errechnung des Analysenergebnisses zu berücksichtigen, d. h. zu dem Zementitgehalt des Lösungsrückstandes (hier durchweg Bodenkörper genannt) zu addieren. Nicht zu erfassen ist dann allerdings der Zerfall nach Gleichung (1).

#### Versuchsapparatur und Analysengang

Die Apparatur wurde im Prinzip nach der in der Arbeit von E. MAURER und F. HARTMANN (l. c.) beschriebenen Ausführung, im

<sup>1)</sup> R. SCHENK u. R. STENKHOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 287.

<sup>2)</sup> R. SCHENK, J. GIESSEN u. F. WALTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 101.

<sup>3)</sup> E. MAURER u. F. HARTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **136** (1924), 488.



Aufbau nur wesentlich einfacher, aufgebaut. Die Lösungssente faßte etwa  $100\text{ cm}^3$  Säure, die aus einem oberhalb angeordneten Tropftrichter entnommen wurde. Um den komplizierten Einbau eines Goochtiegels zur Filtration unter Luftabschluß im unteren Teil zu vermeiden, wurde ein Normalschliff mit abgesprengtem Schliff verwendet, in den ein Siebplättchen aus Porzellan zur Aufnahme des zur Filtration notwendigen Asbestes eingelegt wurde (Fig. 1). In Fig. 2 ist die Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Lösungsgase schematisch wiedergegeben. Der Standzylinder (1)

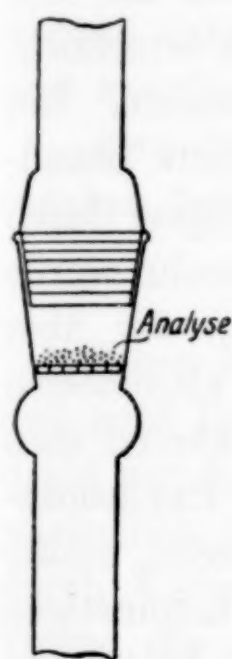


Fig. 1

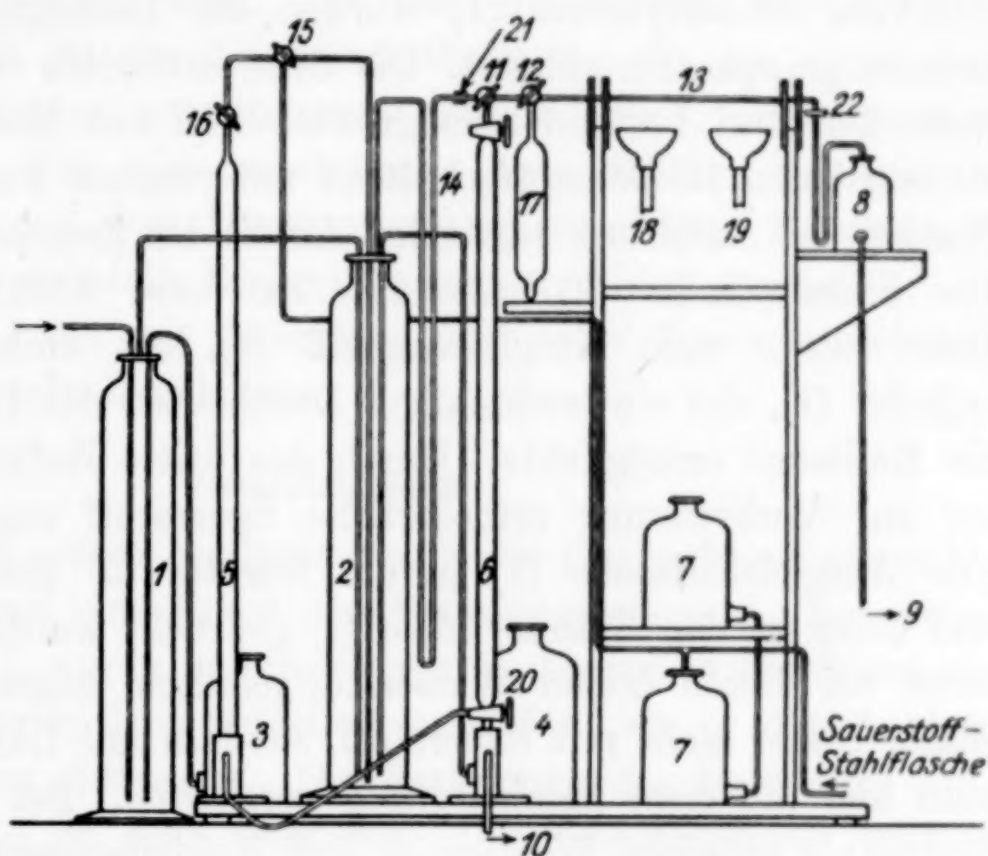


Fig. 2. Versuchsanordnung

diente zum Auffangen der Lösungsgase und gleichzeitig zur Absorption der als Spül- und Sperrgas verwendeten Kohlensäure. Die Auffangflüssigkeit war 25%ige Kalilauge. Aus diesem Standzylinder führt ein Rohr zum Ausgleichgefäß (3), ein anderes zur Weiterführung der von Kohlensäure befreiten Lösungsgase in die Verbrennungsapparatur. Die zur Auflösung der Versuchsproben verwendete Säure war verdünnte Schwefelsäure (1,07), die kurz vor der Verwendung im Kohlensäurestrom ausgekocht wurde. Während des Lösungsvorganges wurde dauernd mit Kohlensäure gespült. Für die Versuche bei höheren Temperaturen war die Lösungssente mit einem Heizmantel umgeben, der durch Wasserdampf aufgeheizt wurde. Der Lösungsrückstand wurde mit sauerstofffreiem Wasser ausgewaschen und durch einen Kohlensäurestrom möglichst trockengesaugt.

Die Bestimmung des Eisengehaltes im Lösungsrückstand führte nach dem Verfahren von E. MAURER und F. HARTMANN<sup>1)</sup> nicht zum Ziel. Die Reduktion mittels Zinnchlorür verlief nicht immer eindeutig. Meistens trat eine gelbliche Färbung auf, die den Endpunkt der Reduktion schwer erkennen ließ. Sehr wahrscheinlich handelte es sich um kolloidale Kohlenstoffverbindungen. Aus diesem Grunde wurde der trockengesaugte Lösungsrückstand 2 Stunden zur Vertreibung des Kohlenstoffs geglüht. Das sich bildende Eisenoxyd konnte dann ohne Schwierigkeiten auf Eisen analysiert werden.

Vom Standzylinder (1) wurden die Lösungsgase in die Verbrennungsapparatur geleitet. Die Gase enthielten etwa 90% Wasserstoff, der Rest bestand zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen, die auf ihren Kohlenstoffgehalt zu untersuchen waren, um aus ihm den bei der Auflösung zersetzten Anteil des Zementits zu errechnen. Der Standzylinder (2) hatte vier Zu- bzw. Abführungsrohre. Ein Rohr führte zum Ausgleichsgefäß (4), ein anderes zum Standzylinder (1), das ein nochmaliges Durchleiten der Lösungsgase durch die Kalilauge ermöglichte. Durch das dritte Zuführungsrohr wurde der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff zugeführt, der über eine Ausgleichsflasche (7) in die Bürette (5) geleitet, abgemessen und dann in den Standzylinder (2) gedrückt wurde. Während man sonst bei diesen hohen Wasserstoffgehalten wegen der Explosionsgefahr besser nicht mit Sauerstoff, sondern mit Luft arbeitet, mußte man hier auf diese Erleichterung verzichten. Bei dem ungünstigen Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen hätte man die Fehlerquelle wesentlich erhöht, wenn man dieses Verhältnis durch den zugeführten Stickstoff noch ungünstiger gestaltet hätte. Die Verbrennung von fast reinem Knallgas machte natürlich wegen der hohen Explosionsgefahr anfangs große Schwierigkeiten, um so mehr als sie bei 250—300° durchgeführt werden mußte, um die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu verhüten. Zu diesem Zweck wurde eine 1,5 m lange Schleife (14) aus Kapillarrohr hinter den Standzylinder (2) angeordnet. Durch das eingebaute gekühlte Kapillarrohr von 0,3 mm Durchmesser konnte die Strömungsgeschwindigkeit in diesem Querschnitt gegebenenfalls so gesteigert werden, daß sie unter den obwaltenden Druckverhältnissen größer wurde als die Explosionsgeschwindigkeit, und so ein Rückschlag in den Standzylinder unmöglich war. Weiterhin wurde noch zur Verhütung einer explosiven Verbrennung nach dem Vorschlag von

<sup>1)</sup> E. MAURER u. F. HARTMANN, l. c.



K. A. HOFMANN<sup>1)</sup> der ganze Verbrennungsraum unter verminderten Druck gesetzt (etwa 120 mm Wassersäule).

Die Verbrennung selbst wurde in einem 20 cm langen Quarzkapillarrohr (13) durchgeführt, das im ersten Teil Palladiumasbest, im zweiten Teil einen 0,3 mm starken Platindraht enthielt. Durch diese Anordnung konnte die Verbrennung in einem Rohr durchgeführt und damit die Fehlerquellen herabgesetzt werden. Die Verbrennung des Wasserstoffs wurde im ersten Teil des Rohres bei 250—300°, die der Kohlenwasserstoffe im zweiten Teil bei 900° in bekannter Weise durchgeführt. Die Verbrennungsgase wurden dann in der Meßbürette (6) aus der Ausgleichsflasche (8), die durch eine Wassersäule (9) unter vermindertem Druck stand, zurückgesaugt und gemessen. Aus der analytisch festgestellten Kohlensäure konnte dann der aus dem Lösungsvorgang entwichene Kohlenstoff, und aus ihm die zersetzte Zementitmenge errechnet werden.

Vergleichsanalysen mit Leuchtgas bekannter Zusammensetzung ergaben befriedigende Ergebnisse.

#### Versuchsergebnisse

Schon bei den ersten Analysen wurde die Beobachtung gemacht, daß gute Ergebnisse eine Frage der Auflösungszeit sind. Bei einem Stahl mit 0,96% C wurde bei zu langem Verharren in der Säure ein wesentlich geringerer Zementitgehalt gefunden, als er der Analyse durch Verbrennung entsprach. Die Festlegung der beendeten Auflösung des Stahles ist sehr schwierig. Der Lösungsprozeß beginnt mit einer langsamen Gasentwicklung, die sich nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde auf ein Maximum steigert und je nach Größe und Beschaffenheit der Späne 4—60 Stunden dauern kann. Das Ende des Lösungsvorganges ist der Augenblick, in dem die Säure von dem Lösungsgut genommen werden muß, da ein längeres Verweilen nur einen unerwünschten Angriff des Zementits zur Folge hat. Daher wurde zunächst die Abhängigkeit der Analysenergebnisse von der Lösungszeit untersucht. Es ist selbstverständlich, daß mit der Analyse in jedem Falle so lange gewartet wurde, bis man annehmen konnte, daß das letzte metallische Eisen in Lösung gegangen war. Auf diese Weise erhält man die Zementitbeständigkeit gegenüber nichtoxydierenden Säuren in Gegenwart einer Ferroionenkonzentration, wie sie in der Praxis üblich ist. Die Untersuchungen wurden, wie oben erwähnt, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Lösungsgase durchgeführt.

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN, Lehrbuch der anorg. Chemie 5. Aufl., S. 45.

## a) Abhängigkeit von der Lösungszeit

Die Zementitbestimmung dieser Art hat an Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu maximal 1,7% C gegenüber anderen den Vorzug, daß die Gesamtkohlenstoffbestimmung meistens gleichzeitig den Wert des gelösten Kohlenstoffs darstellt. Es werden daher in den Versuchen mit diesen Stählen die Ergebnisse der direkten Zementitbestimmung dem wahren Zementitgehalt gegenübergestellt werden können. Auf diese Weise ist der absolute Analysenfehler zu ermitteln, während das bei Eisen-Kohlenstoffmischungen und -legierungen, die mehr als 1,7% C enthalten, nicht möglich ist.

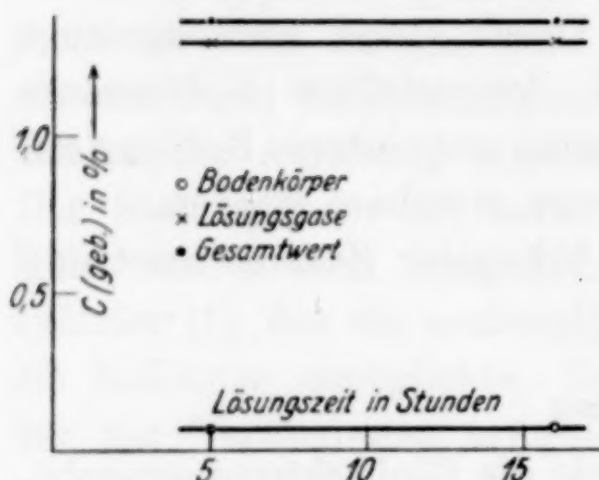


Fig. 3

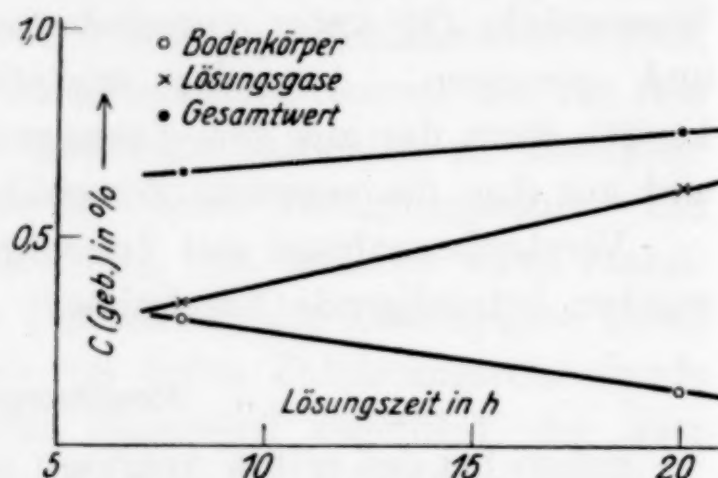


Fig. 4. (48 Stunden bei 720° geglüht)

Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungszeit bei einem Stahl mit 1,34% C

Fig. 3 zeigt das Ergebnis für einen Stahl mit 1,34% C ohne vorheriger Glühbehandlung. Die Summe des aus den Lösungsgasen errechneten Zementitgehaltes und dem des Bodenkörpers ergab die theoretische Zementitmenge des analysierten Stahles. Eine Abhängigkeit von der Zeit konnte hier nicht festgestellt werden. Wesentlich anders sieht die Abhängigkeit der Zusammensetzung nach einer 48stündigen Glühung des Stahles bei 720° aus (Fig. 4). Der Zementitgehalt des Bodenkörpers ist auf Grund des zum Teil gebildeten körnigen Perlits größer als beim ungeglühten Stahl, dementsprechend ist der Kohlenwasserstoffgehalt der Lösungsgase geringer. Mit der Lösungszeit steigt dann der Kohlenwasserstoffgehalt der Lösungsgase an, während der Zementitgehalt des Bodenkörpers kleiner wird. Die Addition der beiden Werte ergab in keinem Fall mehr den wahren Zementitgehalt des Stahles. Mit der Hydrierung des Zementits erfolgte gleichzeitig eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff. Derselbe Stahl zeigt bei rein körniger Perlitausbildung



(Fig. 5) nicht mehr die starke Abhängigkeit von der Lösungszeit, nur ist hier die Verteilung der Zementitanteile auf Bodenkörper und Gasphase eine andere, als bei dem unbehandelten Ausgangsmaterial

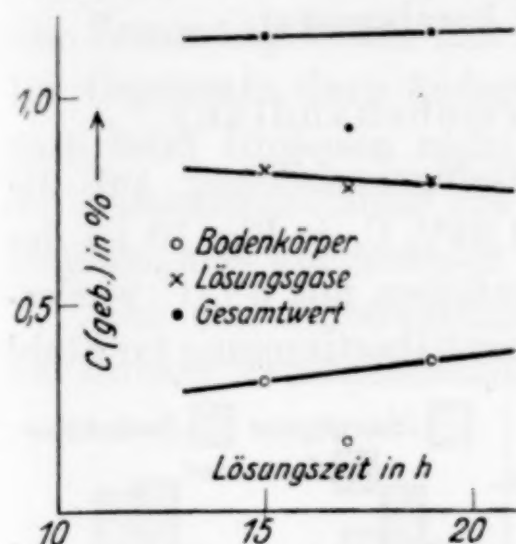


Fig. 5. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungszeit bei einem Stahl mit 1,34 % C (bei 720° gependelt)

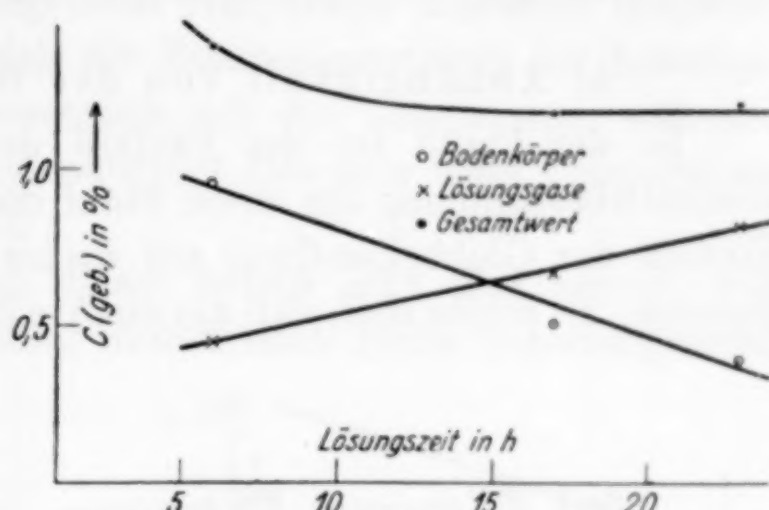


Fig. 6. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungszeit bei grauem Gußeisen mit 4 % C (1,8 geb.)

(Fig. 3). Bei Gußeisen mit 4% C (1,8 geb.) ist die Abhängigkeit von der Zeit (Fig. 6) ebenfalls deutlich. Auch hier liegt der errechnete Gesamtwert unter dem aus der Differenzmethode errechneten.

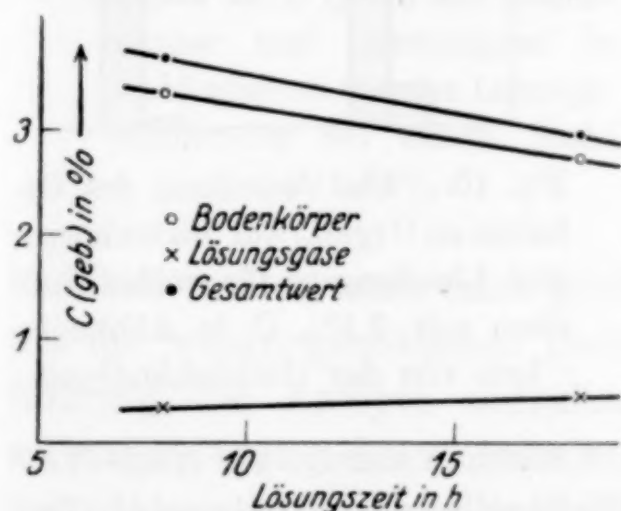


Fig. 7. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungszeit bei weißem Gußeisen mit 3,38 % C

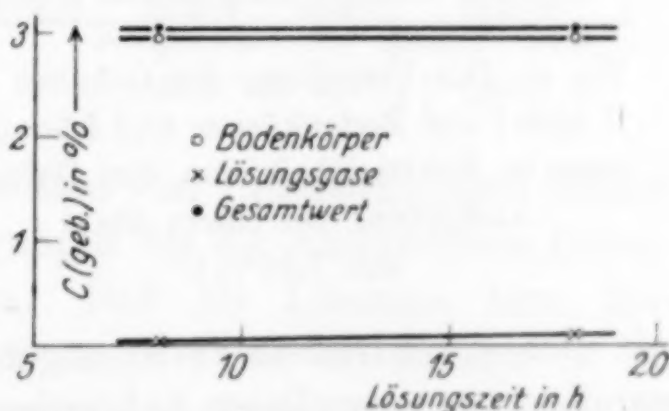


Fig. 8. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungszeit für weißes Gußeisen (bei 720° geglüht)

Während weiß erstarrtes Gußeisen noch eine Abhängigkeit von der Lösungszeit (Fig. 7) besitzt, ist diese nach einer längeren Glühbehandlung bei 720° nicht mehr festzustellen (Fig. 8).

Ganz allgemein konnte festgestellt werden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Zementits durch vorherige Glühbehandlung des

Eisens herabgesetzt wird. Der Fehler, der durch die Schwierigkeit, den Augenblick des beendigten Lösungsvorganges zu fixieren, gemacht wird, wird dann durch das Beständigerwerden des Zementits nach vorheriger Glühbehandlung merklich herabgesetzt.

### b) Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

In der Fig. 9 ist der Einfluß der Gefügeausbildung auf die Zementitbestimmung für einen Stahl mit 1,34% C, in Fig. 10 ist der Einfluß der Glühbehandlung auf weißes Gußeisen mit 3% C wiedergegeben. Es zeigte sich, daß die direkte Zementitbestimmung für Stahl

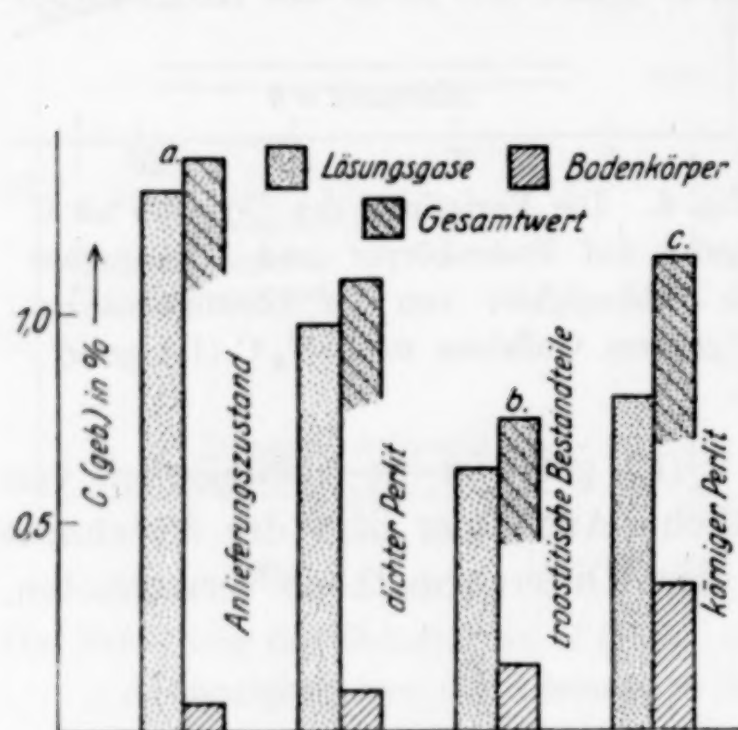


Fig. 9. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Gefügeausbildung bei einem Stahl mit 1,34% C

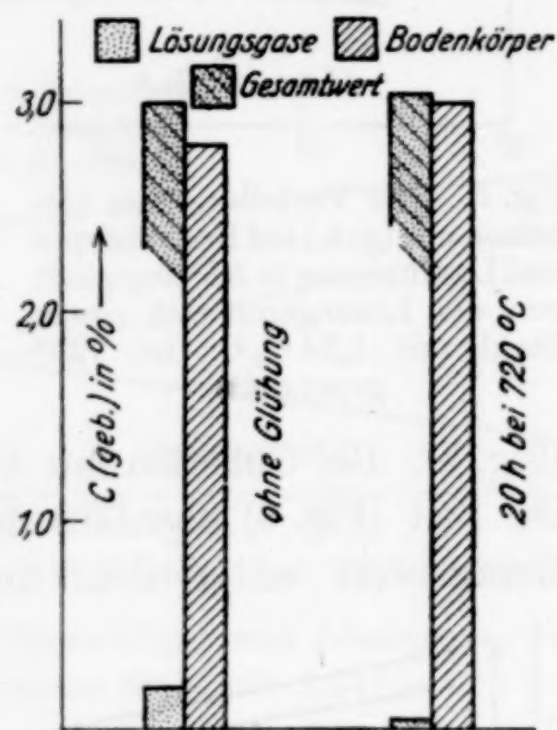


Fig. 10. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase für weißes Gußeisen mit 3,1% C in Abhängigkeit von der Glühbehandlung

mit dichter werdendem Perlit ungenauer wird, während sie nach Verwandlung von lamellaren in körnigen Perlit wieder günstiger wird. Das Ansteigen des Zementitanteiles im Bodenkörper innerhalb der in Fig. 9 aufgeführten Versuchsreihe ist auf den höheren Gehalt der betreffenden Proben an körnigem Perlit zurückzuführen. Die Schliffbilder können an dieser Stelle aus drucktechnischen Gründen leider nicht gebracht werden. Für weißes Gußeisen wurde bei 20stündiger Glühdauer nur eine geringe Beeinflussung der Analysenergebnisse beobachtet.

### c) Abhängigkeit von der Lösungstemperatur

Diese Abhängigkeit gibt Fig. 11 für einen Stahl mit 2,34% C und Fig. 12 für ein graues Gußeisen mit 2,7—2,8% geb. Kohlenstoff



wieder. Der Stahl (Fig. 11) zeigt eine unveränderte Analyse des Bodenkörpers, während sich die Gesamtanalyse durch die Änderung der Zusammensetzung der Lösungsgase von dem theoretischen Wert des Zementitgehaltes mit steigender Temperatur erheblich entfernt. Im Gegensatz dazu ändert sich die Zusammensetzung der Lösungsgase beim Gußeisen nicht wesentlich mit der Temperatur, während die Zusammensetzung des Bodenkörpers hier eine hohe Temperaturabhängigkeit aufzuweisen hat.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit geht klar hervor, daß die direkte Zementitbestimmung immer noch große Schwierigkeiten

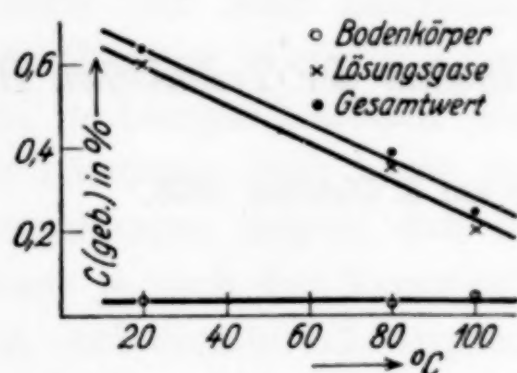


Fig. 11. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur bei einem Stahl mit 1,34% C

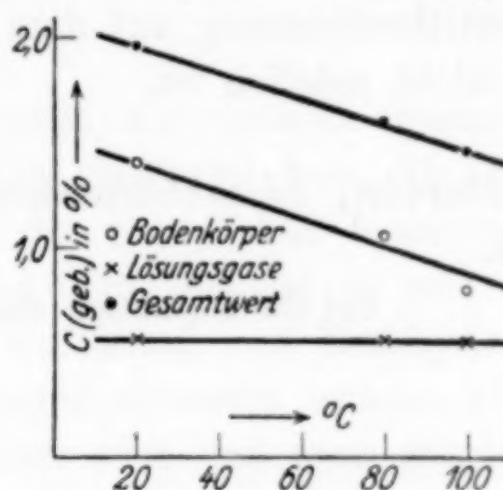


Fig. 12. Die Verteilung des Gehaltes an C (geb.) auf Bodenkörper und Lösungsgase in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur für graues Gußeisen mit 2,7% C (geb.)

bereitet, und es noch einer großen Zahl von Untersuchungen bedarf, um die jeweils günstigsten Bedingungen für die einwandfreie Durchführung der Analyse aufzufinden. Daß der Lösungs- bzw. Zersetzungsvorgang des Zementits bei einem Stahl ein anderer ist als bei präparativ hergestelltem Zementit, und dieser wieder anders als bei Gußeisen, geht schon aus dem verschiedenen elektrochemischen Verhalten hervor. Da aber diese Vorgänge noch durch den metallographischen Aufbau, die Säurekonzentration und die Lösungstemperatur wesentlich beeinflusst werden, erfordert die Lösung dieses Problems noch eine Reihe eingehender Untersuchungen.

### Zusammenfassung

An Hand einer Reihe von Untersuchungen wurde der Versuch gemacht, die Ergebnisse der direkten Zementitbestimmung durch die Berücksichtigung der Zusammensetzung der Lösungsgase zu er-

gänzen. In diesem Zusammenhang wurde die Abhängigkeit des Zementitgehaltes des Bodenkörpers und die des Kohlenwasserstoffgehaltes der Lösungsgase von der Lösungszeit, der Lösungstemperatur und der metallographischen Beschaffenheit des Analysenmaterials studiert. Sowohl die Zusammensetzung des Lösungsrückstandes als auch die der Lösungsgase zeigten eine recht große Abhängigkeit von Lösungszeit und Lösungstemperatur. Körniger Perlit zeigte sich gegenüber der zur Lösung verwendeten Säure stabiler als lamellarer Perlit oder Troosit. Die Ergebnisse führten nicht zu dem gewünschten Erfolg, da es sich herausstellte, daß eine einwandfreie Zementitbestimmung auf dem Wege über die direkte Bestimmung noch nicht möglich ist.

**Berlin,** *Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1933.



## Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. II.

### Über Zinkate

Von R. SCHOLDER und H. WEBER

#### Einleitung

Trotz der sehr zahlreichen, zumeist physikalisch-chemischen Untersuchungen über die Lösungen von Zinkoxyd bzw. Zinkoxydhydrat in Laugen<sup>1)</sup> scheint die Frage der chemischen Konstitution dieser Lösungen auch heute noch nicht völlig geklärt zu sein. Die Untersuchungen zeigen, daß bei der Auflösung von Zinkhydroxyd in Lauge je nach den Versuchsbedingungen entweder echte, Alkali-Zinkat enthaltende Lösungen entstehen oder daß zum mindesten ein Teil des Zinkoxydhydrats kolloidal gelöst vorliegt. Die Ansichten darüber, ob und unter welchen Bedingungen bei der Alkali-zinkatbildung  $\text{ZnO}_2\text{H}_2$  als ein- oder zweibasische Säure fungiert, gehen auseinander.

F. FÖRSTER und O. GÜNTHER<sup>2)</sup> erhielten aus einer durch anodische Auflösung von Zn in 20%iger Natronlauge hergestellten Zinkatlösung ein einheitliches Mononatriumzinkat  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> in seidenglänzenden Nadeln; E. MÜLLER<sup>4)</sup> stellte aus etwa 18 n-Natronlauge ein gut kristallisiertes Zinkat dar, das nach dem Waschen mit absolutem Alkohol die Zusammensetzung  $\text{NaHZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ergab ( $\text{ZnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 91,94\%$ ;  $\text{Zn} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,01 : 0,94$ ; vgl. dazu S. 362, 367). Nach R. FRICKE<sup>5)</sup> scheidet sich aus etwa 44%iger Natronlauge  $\text{NaHZnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in langen Nadeln aus. Aus Potential-

<sup>1)</sup> Vgl. das umfassende Referat in GMELIN's Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl. (1924) „Zink“ S. 140, 294.

<sup>2)</sup> F. FÖRSTER u. O. GÜNTHER, Z. Elektrochem. 6 (1899), 301.

<sup>3)</sup> Analyse: 41,06%  $\text{ZnO}$ , 17,25%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 29,13%  $\text{H}_2\text{O}$ , zusammen 87,44%.  $\text{Zn} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,10 : 3,21$ . Die fehlenden 12,56% sind bei der Aufstellung der Formel nicht berücksichtigt (vgl. auch S. 367).

<sup>4)</sup> E. MÜLLER, Z. Elektrochem. 33 (1927), 134.

<sup>5)</sup> R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 234.

messungen schlossen R. FRICKE und TH. AHRNDTS<sup>1)</sup>, daß in konzentrierten Laugen wenigstens ein Teil des Zinks dibasisch an Alkali gebunden ist. F. GOUDRIAAN<sup>2)</sup> endlich stellte fest, daß im System  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$  nur ein in Balken kristallisierendes Dinatriumzinkat  $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als feste Phase auftritt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich in ihrem ersten Teil mit den Existenzbedingungen und der Zusammensetzung der Natriumzinkate und beschreibt im zweiten Teil die Darstellung von Erdalkalizinkaten. Aus Gründen der Einfachheit werden alle Zinkate von Anfang an als Hydroxosalze formuliert. Die Richtigkeit dieser Konstitutionsauffassung im Sinne WERNER's<sup>3)</sup>, die schon lange vertreten, aber bis heute noch nicht allgemein anerkannt ist, wird im dritten Teil experimentell bewiesen.

### I. Natriumzinkate

Allgemeines. Die Darstellung kristallisierter Natriumzinkate aus verdünnten Laugen erfordert maximale Zn-Konzentration der Lösung. Man erreicht dieses Ziel am besten, indem man höchstkonzentrierte Lauge siedend mit  $\text{ZnO}$  sättigt und erst nachträglich durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  die gewünschte Verdünnung der Lauge herstellt.

Beispiel: a) 37 g  $\text{NaOH}$ ,  $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , 22 g  $\text{ZnO}$  am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach einiger Zeit durch den Kühler  $65 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  zugegeben;  $50 \text{ cm}^3$  des erkalteten klaren Filtrats enthalten 8,69 g  $\text{ZnO}$ .

b) 37 g  $\text{NaOH}$ ,  $90 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  ( $25 + 65 \text{ cm}^3$ ), 22 g  $\text{ZnO}$  am Rückflußkühler einige Zeit gekocht;  $50 \text{ cm}^3$  des klaren Filtrats enthalten 5,20 g  $\text{ZnO}$ .

Für die Versuche verwendeten wir stets „Zinkoxyd pro Analyse“ und Natriumhydroxyd „reinst in Plätzchen“ von E. MERCK, Darmstadt. Die konzentrierten Laugen und Zinkatlösungen wurden in kupfernen Erlenmeyern hergestellt. Die Filtration erfolgte stets unter  $\text{N}_2$  durch Glasfilternutschen. Die Präparate wurden dann auf Ton über Schwefelsäure von der Mutterlauge befreit und getrocknet. Die Methode bedingt, daß wegen der unvollständigen Entfernung der Mutterlauge — Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ist wegen der eintretenden Zersetzung nicht möglich — stets mehr Na gefunden werden muß als der Theorie entspricht. Der vielfach bestimmte  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Präparate wurde fast stets unter 1% gefunden.

<sup>1)</sup> R. FRICKE u. TH. AHRNDTS, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 344.

<sup>2)</sup> F. GOUDRIAAN, Rec. Trav. Pays-Bas **39** (1920), 505.

<sup>3)</sup> Vgl. die klare Formulierung dieser Theorie von P. PFEIFFER, Ber. **40** (1908), 4036.



## Natrium-trihydroxo-zinkat (Mono-Natriumzinkat). —

Bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen wurden stets 37 g NaOH, 37 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und 15 g ZnO im Cu-Erlenmeyer am Rückflußkühler siedend gelöst. Zu der auf etwa 50° abgekühlten und von geringen Verunreinigungen abfiltrierten Lösung wurde jeweils die unter „Verdünnung“ angegebene Menge H<sub>2</sub>O zugesetzt. Das Verhältnis Zn : NaOH in der Lösung ist somit bei allen Versuchen dasselbe; dagegen ändert sich ihre Konzentration in Abhängigkeit von der nachträglichen Verdünnung. Die Kristallisation erfolgt im verschlossenen Erlenmeyer bei der angegebenen Temperatur verhältnismäßig rasch, sofern die Verdünnung nicht zu groß ist und Impfkristalle aus früheren Versuchen zugegeben werden. Bei mittlerer Verdünnung (40 cm<sup>3</sup>) erstarrt der ganze Inhalt zu einer seidig glänzenden Kristallmasse feiner Nadelchen.

Die Gesamtwasserbestimmung wurde im elektrischen Ofen bei 600° im N<sub>2</sub>-Strom unter Zugabe von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zur Substanz im Schiffchen durchgeführt. Dabei kann man gleichzeitig den CO<sub>2</sub>-Gehalt mit bestimmen.

Tabelle 1

Nr.	Verdünnung	Normalität NaOH	Temp.	% Zn	% Na	% H <sub>2</sub> O	Zn : Na : H <sub>2</sub> O
1	60	9,1	0	33,24	12,92	41,58	1 : 1,10 : 4,54
2	40	11,2	0	33,05	13,14	41,79	1 : 1,13 : 4,59
3	40	11,2	0	32,98	12,42	41,51	1 : 1,07 : 4,57
4	30	12,5	0	33,35	12,15	43,0	1 : 1,03 : 4,68
5	15	15,0	0	44,0	16,40	21,24	1 : 1,06 : 1,79
6	10	16,0	— 5	41,96	18,03	23,26	1 : 1,22 : 2,02
7	10	16,0	— 18	44,48	16,95	—	1 : 1,08 : 1,78
8	5	17,6	0	45,23	17,73	19,78	1 : 1,11 : 1,59
9	2,5	18,4	0	43,12	17,58	21,38	1 : 1,08 : 1,80
10	0	19,1	0	43,97	16,45	21,07	1 : 1,06 : 1,74
11	0	19,1	— 5	34,60	25,85	22,74	1 : 2,12 : 2,39
12	6g NaOH fest	—	— 18	34,44	24,63	22,76	1 : 2,03 : 2,40

Die angegebene, durch Titration bestimmte Normalität umfaßt den gesamten NaOH-Gehalt der Lösung einschließlich des an Zn gebundenen Natriums. Die Tabelle zeigt, daß aus Lösungen wechselnder NaOH-Normalität zwischen 9,1 und 18,4 ein Zinkat mit dem Verhältnis Zn : Na = 1 : 1 kristallisiert. Unter Berücksichtigung der H<sub>2</sub>O-Verhältniszahl, die von der Normalität 15 ab statt 4,5 nur noch 1,5 beträgt, ergibt sich, daß bei größerer Verdünnung das Trihydrat des Mono-natrium-trihydroxo-zinkats auskristallisiert, aus konzentrierteren Laugen [Zn(OH)<sub>3</sub>]Na wasserfrei. Bis zur Normalität 19,1 erhält man bei 0° stets reines Mono-zinkat,

bei größerer Normalität (vgl. Nr. 12 und auch Tabelle 2) auch bei höherer Temperatur stets reines Dinatriumzinkat, das bei  $-5^{\circ}$  auch schon aus der 19,1 n-Lauge selbst rein auskristallisierte (bei  $0^{\circ}$  Mono-Salz!). Die Menge des auskristallisierten Zinkats ist bei den Verdünnungen 100, 90, 80 (vgl. Tabelle 4) gering, bei 70 und 60 mäßig, bei 40 und 30 sehr groß; von der Verdünnung 30 bis zur Verdünnung 0 nimmt die Ausbeute so stark ab, daß man bei 7,5 bzw. 5 nur noch die zur Analyse ausreichende Menge nach einer Reihe von Tagen bekommt. Bei einer Normalität  $> 19,1$  (NaOH fest zugegeben!) steigt die Ausbeute erneut sehr stark an (Dinatrium-salz!). Diese Erscheinungen sind durch den mit steigender NaOH-Konzentration eintretenden Übergang von Mono- in das zweifellos leichter lösliche Di-Zinkat bedingt. Die ideale Löslichkeitskurve von ZnO in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration weist offenbar 2 Maxima auf, das erste bei der Ausscheidung von Monozinkat, das zweite, wenn Dizinkat sich eben abzuscheiden beginnt. Damit findet der Teil des Gleichgewichtsdiagramms, den E. MÜLLER (l. c.) unbestimmt lassen mußte, seine Erklärung.

$[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in langen Nadeln oder Stäbchen, ebenso die wasserfreie Verbindung, die sich jedoch bei höheren NaOH-Normalitäten in harten, aus länglichen Prismen bestehenden Krusten abscheidet. Dieselbe Prismenform zeigte auch das Dinatriumsalz von Versuch 12, während bei noch höherer NaOH-Konzentration (vgl. Tabelle 2) diese Verbindung in Form schlecht begrenzter Plättchen erhalten wird.

Das Mononatriumzinkat-trihydrat verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum bei langem Stehen 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Gesamtwassergehalt wurde fast stets etwas zu hoch befunden, und zwar um so mehr, je mehr NaOH anhaftete. Durch lang anhaltendes Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  gelingt die fast restlose Entfernung des anhaftenden Wassers. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Präparate betrug meist 0,4—0,5%, erreichte in einzelnen Fällen 1%. Es errechnet sich für  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 33,80% Zn, 11,89% Na, 41,88%  $\text{H}_2\text{O}$ ; für  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$ : 46,90% Zn, 16,50% Na, 19,37%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dinatrium-tetra-hydroxo-zinkat. Die Versuchsreihe der Tabelle 1 wurde in der Weise fortgesetzt, daß zu der Standardlösung (37 g NaOH, 37 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 15 g ZnO) statt  $\text{H}_2\text{O}$  steigende Mengen festes NaOH zugesetzt und durch Erhitzen in Lösung gebracht wurden.



Tabelle 2

Nr.	g NaOH zuge setzt	Temp.	% Zn	% Na	% H <sub>2</sub> O	Zn : Na : H <sub>2</sub> O
13	10	18	33,84	25,92	22,04	1 : 2,17 : 2,36
14	15	18	33,99	24,80	22,99	1 : 2,07 : 2,45
15	15	45	33,49	26,0	—	1 : 2,21
16	18	45	32,58	25,31	24,18	1 : 2,21 : 2,69
17	18	10	32,70	24,10	22,14	1 : 2,09 : 2,45
18	20	65	33,37	26,40	23,10	1 : 2,25 : 2,51
19	25	45	32,05	25,43	24,13	1 : 2,25 : 2,73
20	6	0	26,97	21,86	34,03	1 : 2,30 : 4,58
21	10	0	28,62	21,38	34,46	1 : 2,12 : 4,37

Tabelle 2 erweist die Existenz der wasserfreien Verbindung  $[Zn(OH)_4]Na_2$  innerhalb eines größeren Temperatur- und NaOH-Konzentrationsbereichs.

Die Versuche 20 und 21 lieferten bei 0° ein in derben Prismen kristallisierendes Dihydrat von  $[Zn(OH)_4]Na_2$ , das über  $H_2SO_4$  2 Mol  $H_2O$  abgibt. Dieses Dihydrat ist identisch mit dem von GOUDRIAAN (l. c.) beschriebenen Zinkat  $ZnO \cdot Na_2O \cdot 4H_2O$ , das nach ihm das einzige im Gleichgewicht als Bodenkörper bei 30° auftretende Zinkat sein soll.

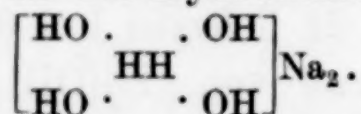
Die Ausbeute ist bei diesen Versuchen sehr groß; das anhaftende  $H_2O$  wird ziemlich zäh festgehalten, der  $CO_2$ -Gehalt der Präparate 13 bis 21 betrug 1—1,5%. Das Dinatriumzinkat gibt mit kaltem  $H_2O$  vorübergehend eine leicht getrübe Lösung, das Monosalz wird sofort zersetzt. Ob Mono- oder Dinatriumzinkat auskristallisiert, ist im Bereich der NaOH-Grenzkonzentration (etwa 50%ig) außer von der Laugenkonzentration auch von der Menge  $ZnO$  und von der Temperatur abhängig.

Mischkristalle von  $[Zn(OH)_4]Na_2$  und  $NaOH \cdot H_2O$ . Die Versuchsreihe wurde mit steigender Konzentration an NaOH fortgesetzt um festzustellen, ob nicht noch ein höheres Hydroxozinkat etwa mit der Koordinationszahl 6 existiert.

Tabelle 3

Nr.	g NaOH	% Zn	% Na	% H <sub>2</sub> O	Zn : Na : H <sub>2</sub> O
22	18	32,70	24,10	22,14	1 : 2,09 : 2,45
23	20	25,87	28,37	28,61	1 : 3,12 : 4,02
24	23	22,83	29,12	30,64	1 : 3,63 : 4,87
25	25	22,72	29,74	30,33	1 : 3,72 : 4,85
26	30	17,75	31,17	34,98	1 : 5,12 : 7,34
27	33	16,16	30,22	—	1 : 5,32
28	40	14,02	32,83	—	1 : 6,66

Die Versuche 22—28, bei denen die Kristallisation stets bei 10° erfolgte, ergeben keinen Haltepunkt der Na-Zahl; ein höheres Na-hydroxo-zinkat existiert also nicht. Die völlig einheitlichen Kristallisationen sind in ihrer Form vom Dinatriumzinkat nicht zu unterscheiden. Wahrscheinlich liegen Mischkristalle zwischen  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  und  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor in Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. FRICKE und TH. AHRNDTS (l. c.) über Mischkristalle von Kaliumzinkat und Kaliumhydroxyd. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde bei stets gleicher einheitlicher Kristallform  $\text{Zn} : \text{Na} = 1 : 2,6 - 74,3$  gefunden. Die mit dem Zinkat gleichzeitig auskristallisierenden Menge  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist stets erheblich größer als auf Grund vergleichbarer Ansätze erwartet werden konnte. Die Mischkristallbildung zwischen  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  und  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  legt eine Formulierung von  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Na-Hydroxosalz nahe, etwa als



Mischkristalle von  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Die Versuche 29—40 von Tabelle 4 wurden wie die Versuche 1—12 (Tabelle 1) durchgeführt; nur wurden zur Erhöhung der Zn-Konzentration zuerst 37 g NaOH, 22 g ZnO und 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die nach Zugabe von 17 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O filtrierte Lösung mit den unter Verdünnung angegebenen Mengen H<sub>2</sub>O verdünnt. Die Menge der völlig einheitlichen, aus bis zu 1 cm langen Nadeln bestehenden Kristallisationen, die oft erst im Lauf von Tagen oder Wochen sich ausschieden, war bei den Verdünnungen mit 60 und mehr cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O stets gering. Sie unterscheiden sich von den in Tabelle 1 zusammengefaßten Versuchen dadurch, daß ihre Na-Zahl zwischen 0,83 und 1,0 liegt, also unter Berücksichtigung des anhaftenden NaOH stets < 1 ist.

Tabelle 4

Nr.	Verdünnung	Temp.	% Zn	% Na	% H <sub>2</sub> O	Zn : Na : H <sub>2</sub> O
29	20	0	33,88	11,94	42,18	1 : 1,00 : 4,52
30	30	0	33,40	11,15	—	1 : 0,95
31	30	20	36,78	13,25	—	1 : 1,01
32	—	0	33,60	11,70	41,20	1 : 0,99 : 4,45
33	40	10	34,52	10,95	41,61	1 : 0,90 : 4,37
34	40	20	33,55	11,79	—	1 : 0,99
35	60	20	35,69	12,37	—	1 : 0,98
36	70	20	33,00	11,63	—	1 : 1,00
37	75	0	34,52	11,23	—	1 : 0,92
38	80	0	34,21	10,95	—	1 : 0,91
39	80	0	34,55	11,07	—	1 : 0,91
40	100	0	34,02	11,26	42,14	1 : 0,94 : 4,50
	80	—15	34,30	11,26	—	1 : 0,91
	100	0	35,12	10,27	41,67	1 : 0,83 : 4,31



Die systematische Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß bei Parallelversuchen mit den Verdünnungen 30—60 das eine Mal die Na-Zahl zwischen 1,0 und 1,10 lag, das andere Mal zwischen 0,90 und 1,0 (vgl. Tabelle 1 und 4). Erst bei maximaler Verdünnung (70—100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) erhält man stets Kristallisationen mit einer Na-Zahl < 1. Die Na-Zahl < 1 kann nur so gedeutet werden, daß diese Kristallisationen Mischkristalle zwischen dem Na-Salz und der freien Säure Trihydroxozinksäure (bzw. ihrem Hydroxoniumsalz) sind, die durch Hydrolyse nach der Gleichung  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H} + \text{NaOH}$  entsteht. Die Kristallisationen mit der Na-Zahl < 1 liefern somit einen indirekten Beweis für die Existenz der freien Trihydroxosäure. Durch Totalhydrolyse erhielten wir trockene, kristalline Zinkoxydhydrate mit 1,6—1,8 Mol H<sub>2</sub>O auf 1 Mol ZnO.

Einwirkung von Alkohol auf Natrium-hydroxo-zinkate. — Absoluter Alkohol von Zimmertemperatur zersetzt Natriumzinkat sehr schnell. So sank die Na-Zahl 1,03 eines Präparates beim Schütteln mit absolutem Alkohol nach 5 Minuten auf 0,82, nach 30 Minuten auf 0,47. Dagegen kann man aus dem trockenen Mononatriumzinkat durch Schütteln mit absolutem Alkohol von (−17 bis −20°) bei dieser Temperatur das anhaftende NaOH ohne Zersetzung des Zinkats herauslösen. Präparate mit dem Verhältnis Zn : Na = 1 : 1,13 bzw. 1,23 bzw. 1,43 zeigten nach 2—3-stündigem Schütteln mit absolutem Alkohol von −18° die Na-Verhältniszahlen 0,99, 1,03, 1,02. Eine Mischkristallisation Zn : Na = 1 : 0,90 ergab nach 2½-stündigem Schütteln 1 : 0,87, eine andere mit Zn : Na = 1 : 0,98 nach 15, 60, 120, 180 Minuten 1 : 0,92, 0,90, 0,86, 0,88. Man kann also auf diesem Wege die wahre Na-Zahl nach Entfernung des anhaftenden NaOH ermitteln.

80%iger Alkohol von −18° wirkt partiell hydrolysierend auf Monozinkat bis zu einem ganz bestimmten Grad, der von der ursprünglichen Na-Zahl unabhängig ist. Präparate mit den anfänglichen Na-Zahlen 0,98, 1,14, 1,43 ergaben nach 2—3-stündigem Schütteln bei −18° die Na-Zahlen 0,84, 0,86, 0,86, die sehr nahe bei den niedersten Na-Zahlen der Mischkristallisationen von Tabelle 4 liegen. Ein geringer Zusatz von NaOH zu dem 80%igen Alkohol von −18° (0,5 g zu 50 cm<sup>3</sup>) bewirkt eine geringe Erhöhung der Na-Endzahl gegenüber dem reinen 80%igen Alkohol (gefunden Zn : Na = 1 : 0,89 — 91 gegenüber 1 : 0,94, 0,98, 1,0, 1,14 der Ausgangspräparate).

Dagegen wird Dinatriumzinkat auch durch absoluten Alkohol von  $-20^{\circ}$  zersetzt (nach dem Schütteln gefunden je nach Versuchsdauer  $\text{Zn} : \text{Na} = 1 : 1,65$  bzw. 1,19).

Das von E. MÜLLER (l. c.) beschriebene Zinkat war sehr wahrscheinlich Dinatriumzinkat, das beim Waschen mit Alkohol stark verändert wurde.

## II. Erdalkali-hydroxo-Zinkate<sup>1)</sup>

Allgemeines. Bei Zusatz von Ba- oder Sr-Ionen (gewöhnlich als Hydroxyde) zu den Na-zinkathaltigen Laugen scheidet sich je nach den Versuchsbedingungen kristallisiertes Erdalkalihydroxyd oder reines Erdalkalizinkat oder eine Gemenge von beiden aus. Auffallend ist, daß aus verdünnteren, zinkathaltigen Laugen viel eher Erdalkalihydroxyd herauskommt als aus den konzentrierten. Präparativ kann man auch so vorgehen, daß man von vornherein  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammen am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem heißen Filtrat kristallisiert Ba-Zinkat aus. Es gelang, das dem Natriumtetrahydroxozinkat entsprechende Ba- und Sr-Salz darzustellen und außerdem ein Ba- und Sr-Zinkat mit Hexahydroxoanion. Dagegen fällt bei Zugabe von Ca-, Mg- oder Schwermetallsalzlösungen stets das Hydroxyd dieser Metalle aus, niemals ein Zinkat.

Barium-tetra-hydroxo-zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Ba} \cdot 1$  bzw.  $5\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 5

Nr.	g NaOH	g ZnO	g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Gesamt g $\text{H}_2\text{O}$	Temp.
41	45	25	35	120	21
42	47	25	32	114	20
43	150	75	96	432	0; 10; 20
44	50	25	32	114	10

Tabelle 5a

Nr.	% Zn	% Ba	% Na	% $\text{H}_2\text{O}$	Zn : Ba : Na : $\text{H}_2\text{O}$
41	20,67	46,55	2,14	19,92	1 : 1,07 : 0,29 : 3,50
42	21,25	44,68	2,28	19,68	1 : 1,00 : 0,30 : 3,36
43 a)	16,46	33,90	3,59	36,41	1 : 0,98 : 0,62 : 8,03
b)	17,03	35,89	2,95	34,00	1 : 1,00 : 0,49 : 7,24
c)	22,06	46,14	0,29	19,96	1 : 1,00 : 0,04 : 3,28
44	16,85	34,69	2,88	36,29	1 : 0,98 : 0,48 : 7,82

<sup>1)</sup> Nach C. BERTRAND [Compt. rend. 115 (1892), 139, 1028] erhält man aus ammoniakalischer, Zn- und Erdalkali enthaltender Lösung kristallisierte Erdalkalizinkate  $(\text{ZnO}_2\text{H})_2\text{Me} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Es gelang uns jedoch nicht, auf diesem Wege reine Erdalkalizinkate darzustellen, zumal die Angaben von BERTRAND sehr ungenau sind.



Die in Tabelle 5 angegebenen Mengen NaOH und ZnO wurden in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  (auf 45 g NaOH 25 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ ) am Rückflußkühler siedend gelöst und zu der Lösung soviel Wasser zugegeben, daß die Lauge etwa 50%ig war. Die angegebene Menge  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wurde in soviel Wasser heiß gelöst, daß die für den Versuch insgesamt verwendete Menge Wasser gleich der angegebenen Gesamtmenge unter Einrechnung des Kristallwassers des Baryts war. Nach Zugabe der heißen Barytlösung zur heißen Zinkatlösung wurde vom sofort ausgeschiedenen  $\text{BaCO}_3$  abfiltriert. Das bei der angegebenen Temperatur gehaltene Filtrat schied im Verlauf von Stunden reines Bariumzinkat aus und zwar bei 0° und 10° das 5-Hydrat, bei 20° das Monohydrat. Die grobkristalline Beschaffenheit bedingt, daß meist erhebliche Mengen NaOH anhaften, die wiederum einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Überschuß gegenüber der Theorie bedingen.

Das 5-Hydrat kristallisiert in langen dünnen, an den Enden zerschlissenen Blättchen, das Monohydrat in ziemlich großen, länglichen, schräg abgeschnittenen Prismen.

Präparat 43 verlor über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum bis zur völligen Konstanz noch 0,26 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , anschließend bei 600° mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  im Schiffchen 3,03 Mol. Die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung ergab 0,7%.

Nr. 43b verlor über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5,04 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ; Rest 2,20 Mol; Nr. 44 ebenso 5,23 Mol, Rest 2,59. Die Versuche zeigen, daß das Monohydrat über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabil ist, während das 5-Hydrat merkwürdigerweise alle 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  verliert.

Strontium-tetra-hydroxo-zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Bei Nr. 45 (Tabelle 6) wurden 90 g ZnO, 40 g ZnO, 66 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 120 cm<sup>3</sup> im Cu-Erlenmeyer einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Aus dem heißen Filtrat kristallisiert erst wenig Distrontiumzinkat. Nach erfolgter zweiter Filtration scheidet sich  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sehr einheitlich in langen, gerade abgeschnittenen Balken aus. Bei Nr. 46 wurde eine aus 80 g NaOH, 150 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  hergestellte und von  $\text{SrCO}_3$  abfiltrierte Lösung nach Zusatz von 20 g ZnO erneut zum Sieden erhitzt. Aus dem heißen Filtrat fällt die Verbindung bei Zugabe einer siedenden, klaren Lösung von 30 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in 135 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  sogleich kristallin in guter Ausbeute aus.

Tabelle 6

Nr.	% Zn	% Sr	% Na	Zn : Sr : Na
45	25,86	34,79	2,52	1 : 0,99 : 0,27
46	26,50	35,91	1,42	1 : 1,01 : 0,15

Nr. 46 ergab 23,59%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,29%  $\text{CO}_2$  ( $\text{Zn} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,23$ ).

Barium-hexahydroxo-zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$ . — Aus dem klaren Filtrat einer siedend im Cu-Erlenmeyer dargestellten Lösung von 60 g NaOH, 15 g ZnO, 30 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O scheidet sich die Verbindung nach kurzem Stehen in vierkantigen beiderseits abgeschrägten Prismen aus (Nr. 47, 48 Tabelle 7). Bei Nr. 49 wurden 100 g NaOH, 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und 20 g ZnO heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 30 g Baryt in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O versetzt. Es wurde sofort filtriert; beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung aus. Bei Nr. 47 gefunden: 13,73% H<sub>2</sub>O; Zn : H<sub>2</sub>O = 1 : 3,48.

Tabelle 7

Nr.	% Zn	% Ba	% Na	Zn : Ba : Na
47	14,32	61,06	1,08	1 : 2,03 : 0,21
48	14,35	59,82	1,81	1 : 1,98 : 0,36
49	14,26	59,81	1,83	1 : 2,00 : 0,36

Strontium-hexa-hydroxo-zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Sr}_2$ .

Tabelle 8

Nr.	% Zn	% Sr	% Na	Zn : Sr : Na
50	18,86	50,14	1,93	1 : 1,99 : 0,27
51	17,55	48,76	2,50	1 : 2,00 : 0,40
52	18,00	48,40	1,94	1 : 2,00 : 0,30

Versuch 50 wurde wie die Ba-Versuche 47 und 48 mit 160 g NaOH, 40 g ZnO, 66 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 240 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O durchgeführt. Die Ausbeute ist schlecht. Nr. 51 und 52 entsprechen dem Ba-Versuch 49 mit folgenden Mengen: 50 g NaOH, 40 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 4 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 15 g ZnO bis 15 g  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in 60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Die Sr-Verbindung fällt sofort aus. Bei 51 gefunden: 16,87% H<sub>2</sub>O, 0,68% CO<sub>2</sub>, Zn : H<sub>2</sub>O = 1 : 3,41.

### III. Konstitution der Zinkate

Sämtliche Zinkate enthalten mindestens die für die Formulierung als Hydroxosalz erforderliche Menge H<sub>2</sub>O. Die Frage, ob z. B. das Dinatriumzinkat als  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) oder als Hydroxosalz  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  (II) vorliegt, kann durch den Verlauf der Entwässerung sicher entschieden werden. Trifft die Konstitutionsformel (I) zu, so muß das Dihydrat bei erhöhter Temperatur in das wasserfreie Salz übergehen, während das aus 2 Metallhydroxyden bestehende Hydroxosalz prinzipiell überhaupt nur 1 Mol H<sub>2</sub>O abgeben kann (Übergang  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ ), da NaOH thermisch nicht in  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$



überführt werden kann. Entsprechende Überlegungen gelten für alle Zinkate.

Arbeitsmethode: Eine abgewogene Menge Substanz wurde in einem Silberschiffchen im langsamen, peinlich getrockneten  $N_2$ -Strom in einem schwerschmelzbaren Rohre erhitzt. Die Erhitzung erfolgte in einem elektrischen Röhrenofen, der mittels eines Stromreglers beliebig lange auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Die Schwankungen betrugen nach Einstellung der Versuchstemperatur weniger als  $5^\circ$ . Die Temperatur wurde im Rohr selbst unmittelbar über dem Schiffchen mit einem geeichten Kupfer-Konstantanthermoelement gemessen, das abgegebene Wasser im gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Entwässerung von  $[Zn(OH)_3]Na$ . Von den 1,74 Mol  $H_2O$  eines Präparats  $Zn : Na : H_2O = 1 : 1,06 : 1,74$  wurden jeweils bis zur Gewichtskonstanz bei  $86^\circ$  0,17, zwischen  $109$  und  $162^\circ$  1,04, zwischen  $250$  und  $380^\circ$  (12 Stunden)  $0,03 \text{ Mol}^1)$   $H_2O$  abgegeben, endlich bei  $540^\circ$  nach Zugabe von  $K_2Cr_2O_7$  0,52 Mol. Dieses Verhalten ist mit der Formel  $Zn \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ ONa \end{smallmatrix} \cdot H_2O$  nicht vereinbar, wird dagegen durch die Konstitution  $[Zn(OH)_3]Na$  geradezu gefordert: bei  $86^\circ$  wird das anhaftende  $H_2O$  entfernt, zwischen  $109$  und  $162^\circ$  geht  $Zn(OH)_2$  in  $ZnO$  über. Das 1 Mol  $NaOH$  entsprechende halbe Mol  $H_2O$  wird erst mit  $K_2Cr_2O_7$  frei. Ein nicht ganz scharfer Haltepunkt ist bei  $125^\circ$ : Abgabe von  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$ ; Übergang von  $[Zn(OH)_3]Na$  in  $[(HO)_2-O-Zn(OH)_2]Na_2$ .<sup>2)</sup>

Entwässerung von  $[Zn(OH)_4]Na_2$ . — Es wurden 0,8606 g eines Präparates mit 33,39%  $Zn$ , 27,06%  $Na$ , 20,29%  $H_2O$ , 1,6%  $CO_2$  ( $Zn : Na : H_2O = 1 : 2,30 : 2,27$ ) eingewogen (vgl. Tabelle 9 S. 366).

Bis  $130^\circ$  ist die Hydroxoverbindung stabil; es wird nur anhaftendes  $H_2O$  abgegeben, zwischen  $165$  und  $200^\circ$  geht  $Zn(OH)_2$  größtenteils in  $ZnO$  über, zwischen  $250$  und  $465^\circ$  vollends ganz. Bei  $465^\circ$  beginnt gleichzeitig die sehr langsame Reaktion  $ZnO + 2NaOH = ZnO_2Na_2 + H_2O$  (vgl. später). Mit  $K_2Cr_2O_7$  werden noch 0,98 Mol  $H_2O$  frei entsprechend 1,96 Mol  $NaOH$ . Die Temperatur für den Übergang  $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO$  liegt beim Dinatriumsalz höher als beim Monosalz und bei diesem wiederum höher als bei  $Zn(OH)_2$  selbst.  $Zn(OH)_2$  wird durch den Einbau in den Hydroxokomplex stabilisiert.

<sup>1)</sup> Bei  $380^\circ$  in 6 Stunden 0,8 mg = 0,005 Mol.

<sup>2)</sup> Eine entsprechende Verbindung wurde beim zweiwertigen  $Sn$  isoliert.

Tabelle 9

Temp. in °	Zeit in Stunden	mg H <sub>2</sub> O	Abgegeben		Zurückgebliebene Mol H <sub>2</sub> O
			Mol H <sub>2</sub> O	Mol Summe	
100	2	3,8	0,048	0,048	2,22
100	4	1,4	0,018	0,066	2,20
100	1	0,0	0,00	0,066	2,20
130	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	1,2	0,015	0,081	2,19
130	1	0,0	0,0	0,081	2,19
165	1	1,8	0,022	0,103	2,17
165	1	0,4	0,005	0,108	2,16
190	1	12,9	0,162	0,270	2,00
200	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	60,4	0,763	1,033	1,24
200	2	0,6	0,008	1,041	1,23
250	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	0,6	0,008	1,049	1,22
340	1	1,1	0,014	1,063	1,21
400	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0,4	0,005	1,068	1,20
465	1	1,8	0,022	1,090	1,18
465	14	10,0	0,126	1,216	1,05
465	22	5,8	0,073	1,289	0,98
600	1	71,8	0,982	2,271	0,0

(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Entwässerung von Barium- und Strontium-tetra-hydroxo-zinkat-monohydrat. Von einem Ba-Präparat Zn:Ba:Na:H<sub>2</sub>O = 1:1,00:0,04:3,03 wurde bei 87° 1,02 Mol H<sub>2</sub>O (Hydratwasser!) abgegeben, zwischen 107 und 210° 1,01 Mol (Zn(OH)<sub>2</sub> → ZnO); bei 325° (3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden) 0,03, bei 395° (2 Stunden) 0,016, bei 480° (5 Stunden) 0,10, bei 580° in 24 Stunden 0,84, in weiteren 17 Stunden 0,09 Mol H<sub>2</sub>O. Zwischen 325° und 580° geht offensichtlich der letzte Rest Zn(OH)<sub>2</sub> in ZnO über und gleichzeitig sehr allmählich Ba(OH)<sub>2</sub> in BaO. Ba(OH)<sub>2</sub> allein gab bei 580—600° im N<sub>2</sub>-Strom in 36 Stunden 0,95 Mol H<sub>2</sub>O ab.

Bei der entsprechenden Sr-Verbindung (Zn: Sr: Na: H<sub>2</sub>O = 1:1,01:0,15:3,23) wurden bis 230° 2,17, bis 380° (2 Stunden) 2,18, bis 410° 2,20, bei 430—450° in 63 Stunden noch 1,0 Mol H<sub>2</sub>O abgegeben entsprechend dem Übergang von Sr(OH)<sub>2</sub> in SrO.

Reaktion von ZnO mit geschmolzenem NaOH. Eine klare Schmelze von NaOH wird schon durch kleinste Mengen ZnO milchig getrübt. Die Reaktion  $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{ZnO}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wurde durch Bestimmung des abgegebenen Wassers quantitativ verfolgt. ZnO + NaOH im Verhältnis 1:1 gemischt ergab, im N<sub>2</sub>-Strom 47 Stunden auf 400° und noch 10 Stunden auf 465° erhitzt, nur 20% des auf Grund der NaOH-Menge möglichen Wassers; ZnO (1,161 g) und NaOH im Verhältnis 1:2,1 lieferten bei 450° in 38 Stunden 31 mg H<sub>2</sub>O, bei 540° in 50 Stunden noch 17,5 mg; in den letzten



9 Stunden wurde überhaupt kein  $\text{H}_2\text{O}$  mehr abgegeben. Diese orientierenden Versuche zeigen, daß die thermische Reaktion sehr langsam und unvollständig verläuft, obwohl die bei der Reaktion in wäßriger Lösung im Gegensinne mögliche Hydrolyse ausgeschaltet ist, d. h. die thermische Reaktion, die zur Bildung von  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2$  führt, und die Reaktion von  $\text{ZnO}$  mit  $\text{NaOH}$  in wäßriger Lösung, die sehr schnell und vollständig verläuft, sind nicht identisch. Immerhin findet eine langsame, unvollständige thermische Reaktion statt. Entsprechend gehen auch die Na-Hydroxozinkate bei Temperaturen über  $400^\circ$ <sup>1)</sup> wenigstens teilweise in die OxO-Verbindung  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2$  unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  über.

### Erörterung der Versuchsergebnisse

Sämtliche Zinkate sind Hydroxosalze;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist Anhydrosäure im Sinne Werners. Die Zinkatbildung in wäßriger Lösung erfolgt nach  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + x \text{OH}' = [\text{Zn}(\text{OH})_{2+x}]'x$ . Diese Konstitutionsauffassung wird durch den Verlauf der Entwässerung bewiesen (1. Stufe: Abgabe von anhaftendem  $\text{H}_2\text{O}$  oder von Hydratwasser. 2. Stufe: Übergang  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ . 3. Stufe: Eventuelle Entwässerung des zweiten Metallhydroxyds, z. B. Übergang  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaO}$ ). Da  $\text{NaOH}$  thermisch nicht in  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  überführt werden kann, findet man bei der Analyse von Na-Zinkat für  $\text{ZnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  nur dann 100%, wenn bei der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zugesetzt wird.<sup>2)</sup> Das Ergebnis der Entwässerungsversuche wird durch den Verlauf der Reaktion  $\text{ZnO} + \text{NaOH}$  geschmolzen bestätigt. Die Formulierung als Hydroxosalz wird durch die Auffindung eines Na-Jodohydroxozinkats<sup>3)</sup> als Übergangsglied zu den Halogenosalzen des Zinks gestützt, ebenso durch die Auffindung des Typs  $\text{ZnO} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dessen klassische Formulierung als  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OBa} - \text{OH} \\ \text{OBa} - \text{OH} \end{smallmatrix} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wenig wahrscheinlich ist gegenüber  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$ . In den wasserfreien Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$  zeigt das Zink die Koordinationszahl 3<sup>4)</sup>, 4 und 6. Die Hydroxosalze des Zinks finden

<sup>1)</sup> Tatsächlich liegt dann nur noch ein Gemisch von  $\text{ZnO}$  und  $\text{NaOH}$  vor.

<sup>2)</sup> Dadurch erklären sich wohl die erheblichen Analysendifferenzen von W. FÖRSTER (l. c.) und E. MÜLLER (l. c.) gegen 100%.

<sup>3)</sup> Noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

<sup>4)</sup> Es erscheint nicht berechtigt, lediglich zur Vermeidung der Koordinationszahl 3 die Formel  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$  etwa zu verdoppeln.

ihre Analogie in den von H. MEERWEIN und TH. BERSIN<sup>1)</sup> dargestellten Alkoxosalzen und in dem von F. FITZGERALD<sup>2)</sup> und E. FRANKLIN<sup>3)</sup> beschriebenen Ammonosalz  $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]\text{K}_2$ . Die Auffassung der Zinkate als Hydroxosalze bedingt gewisse Folgerungen: Die Totalhydrolyse beim Verdünnen einer Zinkatlösung, die zur Abscheidung von kristallisiertem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  führt, verläuft nach  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H} + \text{NaOH}$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Beweisend hierfür ist die Auffindung der Zinkate mit  $\text{Zn} : \text{Na} < 1$ .

Die Auflösung von Zn in NaOH erfolgt nicht nach  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{ZnO}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2$ , sondern nach  $\text{Zn} + 2\text{HOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} = [\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$ . Durch Komplexbildung wird die Elektroaffinität des Metalls erhöht. Sie ist analog der Auflösung von Ni in konzentrierter KCN-Lösung unter Luftausschluß nach  $\text{Ni} + 4\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_2 + \text{H}_2 + 2\text{KOH}$ .

#### Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß im System  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  je nach den Bedingungen Mono- oder Di-Natriumzinkat (wasserfrei oder als Hydrat) als Bodenkörper erhalten wird. Bei geringer NaOH-Konzentration treten schließlich Mischkristalle von  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  auf, bei sehr hoher Konzentration sehr wahrscheinlich Mischkristalle von  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  mit  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

2. Die Einwirkung von Alkohol auf die Natriumzinkate wurde untersucht.

3. Es gelang die Darstellung von Tetra- u. Hexahydrozinkaten von Ba und Sr.

4. Durch Entwässerungsversuche wird die Richtigkeit der Formulierung der Zinkate als Hydroxosalze bewiesen.

5. Die daraus sich ergebenden Folgerungen werden erörtert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

<sup>1)</sup> H. MEERWEIN u. TH. BERSIN, Lieb. Ann. **476** (1929), 113; vgl. auch H. MEERWEIN, Lieb. Ann. **455** (1927), 235; H. REIFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 321.

<sup>2)</sup> F. FITZGERALD, Journ. Am. chem. Soc. **29** (1907), 660.

<sup>3)</sup> E. FRANKLIN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 198.

**Halle a. S., Chemisches Institut der Universität, 16. Oktober 1933.**

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1933.

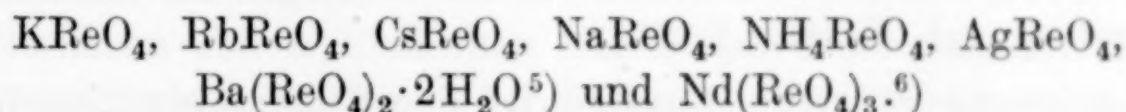


## Über neue Salze der Perrheniumsäure

Von E. WILKE-DÖRFURT und TH. GUNZERT

In der vorliegenden Abhandlung sollen an Hand der Eigenschaften verschiedener Perrhenate die Beziehungen der Perrheniumsäure<sup>1)</sup> zu den analog gebauten Sauerstoffsäuren der andern in der 7. Gruppe des periodischen Systems stehenden Elemente dargelegt, sowie diese vergleichenden Betrachtungen auch auf die Borfluorwasserstoff- und Fluorsulfonsäure ausgedehnt werden. Diese beiden letztgenannten Säuren, vor allem die Borfluorwasserstoffsäure, hat E. WILKE-DÖRFURT in Gemeinschaft mit G. BALZ und A. WEINHARDT<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen fast in sämtlichen Eigenschaften, besonders in der Kristallform und der Löslichkeit ihrer Salze, der Perchlorsäure ähnlich gefunden, wobei über die auffallende Analogie dieser drei Säuren neuerdings H. SEIFERT<sup>3)</sup> im Zusammenhang seiner „Systematik fluorhaltiger Sauerstoffverbindungen“ interessante Aufschlüsse geben konnte.

Salze der Perrheniumsäure wurden zuerst von den Entdeckern des Elementes Rhenium I. u. W. NODDACK<sup>4)</sup> dargestellt und analysiert, nämlich die Perrhenate



<sup>1)</sup> Für die Säure  $\text{HReO}_4$  ist hier stets die einfache Bezeichnung „Perrheniumsäure“ beibehalten worden. I. und W. NODDACK, „Das Rhenium“, Leipzig 1933, S. 44, haben hierfür bekanntlich die Bezeichnung „Metaperrheniumsäure“ gewählt, im Unterschied von der „Mesoperrheniumsäure“ der Formel  $\text{H}_3\text{ReO}_5$ , von der indessen bisher nur in vereinzelten Fällen Salze bekannt sind (l. c.).

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 197; E. WILKE-DÖRFURT, G. BALZ u. A. WEINHARDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 417.

<sup>3)</sup> H. SEIFERT, Z. Kristallogr. **81** (1932), 396.

<sup>4)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 1; Z. angew. Chem. **44** (1931), 215.

<sup>5)</sup> Vgl. I. u. W. NODDACK, „Das Rhenium“, Leipzig 1933, S. 50.

<sup>6)</sup> Über den Wassergehalt des Neodymperrhenats ist noch nichts bekannt.

Außerdem ist ein Thallo-<sup>1)</sup> und Mercurperrhenat<sup>2)</sup> bekannt. Von den übrigen Metallperrhenaten aber geben I. u. W. NODDACK an, daß sie sehr leicht löslich sind. Gerade aber in dieser Eigenschaft zeigt sich eine weitgehende Analogie der Perrheniumsäure mit der Perchlor-, Permangan-, Borfluorwasserstoff- und Fluorsulfonsäure.<sup>3)</sup> Auch von den Metaperjodaten ist z. B. das Calcium, Strontium- und Magnesiumsalz leicht löslich.<sup>4)</sup>

Vergleicht man nun die bisher bekannten Salze, so sieht man, daß auch bei der Perrheniumsäure das Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalz wasserfrei kristallisiert, ja daß sogar das Natriumsalz ohne Kristallwasser erhalten wird, während das Natriumperchlorat bei Zimmertemperatur als Monohydrat, das Natriumpermanganat und Natriumperjodat als Trihydrat und nur das Borfluorid und offenbar das Fluorsulfonat wasserfrei kristallisieren. Bezüglich der kristallographischen Daten muß beim Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz aber gesagt werden, daß hier ein gewisser Unterschied besteht, indem die Perrhenate im tetragonalen System kristallisieren, während die Perchlorate, Permanganate und Borfluoride dem rhombischen System angehören sollen. Dagegen weisen das Kaliumperrhenat und Kaliumperjodat denselben Kristalltypus auf, entsprechend der Forderung GOLDSCHMIDT's<sup>5)</sup>, daß auf Grund der Größe der Ionenradien eine isomorphe Vertretbarkeit, wie sie zwischen den Ionen  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{BF}_4'$  und  $\text{SO}_3\text{F}'$  besteht, beim  $\text{ReO}_4$ -Ion nur durch das  $\text{JO}_4$ -Ion möglich ist.

Folgende Zusammenstellung mag weiterhin eine gewisse Übersicht auch über die Löslichkeit dieser verschiedenen Alkali- und Ammoniumsalze geben (vgl. Tabelle S. 371).

Beachtenswert ist die Analogie bei den Thallo-salzen, indem das Thalloperrhenat in gleicher Weise wie das Permanganat, Perchlorat und Borfluorid wasserfrei kristallisiert. Eine weitgehende Übereinstimmung speziell mit der Permangansäure findet man beim Silbersalz, das bei beiden Säuren wasserfrei erhalten wird, während man bei den anderen Säuren bei Zimmertemperatur Monohydrate erhält. Bei den Barium- und Mercurosalzen aber wurden bei Zimmertempe-

<sup>1)</sup> W. FEIT, Z. angew. Chem. 44 (1931), 65.

<sup>2)</sup> G. HEYNE u. K. MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 129.

<sup>3)</sup> Wegen der Hydrolysierbarkeit des  $\text{SO}_3\text{F}$ -Ions konnten diese leichtlöslichen Fluorsulfonate bis jetzt allerdings nicht kristallisiert erhalten werden.

<sup>4)</sup> C. RAMMELSBERG, Ber. 1 (1868), 70.

<sup>5)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Mineralogie 15 (1931), 120.



## Löslichkeit in Mol/Liter

	ReO <sub>4</sub> '	ClO <sub>4</sub> '	MnO <sub>4</sub> '	JO <sub>4</sub> '	BF <sub>4</sub> '
K·	0,034 <sup>1)</sup> 19 <sup>0</sup>	0,121 <sup>3)</sup> 20 <sup>0</sup>	0,401 <sup>3)</sup> 20 <sup>0</sup>	0,022 <sub>5</sub> <sup>9)</sup> 25 <sup>0</sup>	0,036 <sub>8</sub> <sup>4)</sup> 20 <sup>0</sup>
Rb·	0,031 <sub>5</sub> <sup>1)</sup> 19 <sup>0</sup>	0,055 <sub>5</sub> <sup>4)</sup> 20 <sup>0</sup>	0,052 <sup>7)</sup> 19 <sup>0</sup>	0,023 <sub>5</sub> <sup>10)</sup> 13 <sup>0</sup>	0,027 <sub>6</sub> <sup>4)</sup> 20 <sup>0</sup>
Cs·	0,020 <sub>5</sub> <sup>1)</sup> 19 <sup>0</sup>	0,070 <sup>4)</sup> 20 <sup>0</sup>	0,009 <sup>7)</sup> 19 <sup>0</sup>	0,066 <sub>5</sub> <sup>10)</sup> 15 <sup>0</sup>	0,047 <sub>4</sub> <sup>4)</sup> 20 <sup>0</sup>
Na·	ca. 3,5 <sup>1)</sup> 20 <sup>0</sup>	17,280 <sup>5)</sup> 25 <sup>0</sup>	zerfließlich	0,480 <sup>9)</sup> 20 <sup>0</sup>	—
NH <sub>4</sub> ·	0,227 <sup>2)</sup> 20 <sup>0</sup>	2,136 <sup>6)</sup> 25 <sup>0</sup>	0,580 <sub>5</sub> <sup>8)</sup> 15 <sup>0</sup>	0,129 <sup>10)</sup> 16 <sup>0</sup>	—

ratur folgende Verbindungen isoliert: Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ba(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, HgClO<sub>4</sub>·2- bzw. 3H<sub>2</sub>O, HgBF<sub>4</sub>, HF·H<sub>2</sub>O. Ein Thallo-, Barium- und Mercurperjodat konnte jedoch bis jetzt nicht rein gefaßt werden.

Eine sehr bemerkenswerte Analogie mit der Perchlor-, Permangan-, Borfluorwasserstoff- und Fluorsulfonsäure zeigt sich ferner in der Fähigkeit der Perrheniumsäure mit organischen Basen wie Nitron, Brucin, Strychnin, Veratrin, Trypaflavin und Methylenblau schwerlösliche Salze zu bilden. Doch bemerkt man hier die auch sonst beobachtete größere Stabilität des Perrhenats gegenüber dem Permanganat, da dieses auf Verbindungen wie Brucin, Strychnin und auch Nitron oxydierend wirkt. Dagegen geben andere Basen, wie z. B. Methylenblau, auch mit Permanganaten schwerlösliche Niederschläge.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden, da die leichtlöslichen und zerfließlichen Metallsalzhydrate sich nur schlecht zur Charakterisierung der zu vergleichenden Säuren eignen, in erster Linie hierfür neben Pyridinverbindungen Metallamine herangezogen, die allerdings von den Perjodaten in der Literatur nicht beschrieben sind.

<sup>1)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. angew. Chem. **44** (1931), 215 bzw. Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 21 u. 23; vgl. auch „Das Rhenium“, S. 47.

<sup>2)</sup> W. FEIT, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 262.

<sup>3)</sup> F. FLÖTTMANN, Z. analyt. Chem. **73** (1928), 19 u. 23.

<sup>4)</sup> G. BALZ, Diss. T. H. Stuttgart 1925.

<sup>5)</sup> E. CORNEC u. I. DICKELY, Bull. Soc. chim. [4] **41** (1927), 1017.

<sup>6)</sup> F. A. FREETH, Rec. Trav. Pays-Bas **43** (1924), 479.

<sup>7)</sup> A. M. PATTERSON, Journ. Am. chem. Soc. **28** (1906), 1734.

<sup>8)</sup> H. ASCHOFF, Übermangansäure. Berlin 1861, Götting. Diss.

<sup>9)</sup> A. E. HILL, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 2678.

<sup>10)</sup> Th. V. BARKER, Proc. chem. Soc. **23** (1908), 305.

Betreffs der Analysen sei hier allgemein bemerkt, daß das Rhenium nach W. GEILMANN und A. VOIGT<sup>1)</sup> als Nitronperrhenat bestimmt wurde. Um an Material zu sparen, führte man in den Fällen, in denen man das im Komplex enthaltene Metallatom bestimmte, eine Trennung desselben vom Rhenium durch Metalle wie Chrom, Kobalt und Nickel wurden zunächst als Hydroxyde gefällt, die beiden letzteren unter Zugabe von Bromwasser in der dreiwertigen Form, Metalle wie Zink und Cadmium als Ammoniumdoppelphosphate. Im Filtrat mußte sodann in den meisten Fällen entweder wegen der Anwesenheit von Bromiden oder sonstiger, die empfindliche Nitronfällung störender Fremdsalze das Rhenium nach der bewährten Methode von W. GEILMANN und F. WEIBKE<sup>2)</sup> zuerst als Sulfid gefällt und mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd ins Perrhenat übergeführt werden, um es so als Nitronperrhenat bestimmen zu können. Die Metallhydroxyde ihrerseits wurden, sofern sie nicht nach dem Glühen als Oxyde zur Wägung gebracht werden konnten, in Säure gelöst und in die jeweils geeignete Bestimmungsform übergeführt.

### I. Metallammin-Perrhenate mit dreiwertigem Zentralatom

#### 1. Kobalt(3)-hexamminperrhenat

0,001 Mol Kobalt(3)-hexamminchlorid werden in etwa 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und zu dieser konzentrierten, erwärmten Lösung eine gleichfalls konzentrierte, wäßrige Lösung von Perrheniumsäure im Überschuß zugegeben, wobei das Salz sofort ausfällt. Nach dem Abkühlen und Absaugen wird mit wenig Alkohol ausgewaschen und dann aus schwach perrheniumsäurehaltigem Wasser umkristallisiert.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes ließ man das über Chlorcalcium getrocknete Salz bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen, nachdem man sich zuvor überzeugt hatte, daß das mehrere Stunden im Luftstrom getrocknete Salz über Chlorcalcium nur um etwa 0,1% an Gewicht abgenommen hatte. Nach der Bestimmung des Gewichtsverlustes stellte man das Salz zur nochmaligen Wasseraufnahme in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre, wobei es vor der Wägung von der anhaftenden Feuchtigkeit wieder über Chlorcalcium befreit wurde.

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ber.	H <sub>2</sub> O	3,80%
	Gef.	„	3,69, 3,62%

Analysiert wurde das über Phosphorpentoxyd im Vakuum entwässerte Produkt. Das Kobalt wurde nach G. SPACU und I. DICK<sup>3)</sup> als [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>] bestimmt, wobei das hohe Molekulargewicht dieser Verbindung auch bei dem geringen Prozentgehalt des Salzes an Kobalt noch bequem eine gravimetrische Bestimmung ermöglichte.

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ber.	Re	61,28%	Co	6,46%	NH <sub>3</sub>	11,20%
	Gef.	„	61,25%	„	6,36%	„	11,21%
	„	„	61,28%	„	6,67%	„	11,26%

<sup>1)</sup> W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311.

<sup>2)</sup> W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 289.

<sup>3)</sup> G. SPACU u. I. DICK, Z. analyt. Chem. **71** (1927), 97.



Eigenschaften: Orangegelbes Kristallpulver, bestehend aus kleinen Prismen, die als doppelbrechende Kristalle gerade Auslöschung zeigen. Löslichkeit<sup>1)</sup> in Wasser bei 20°: 0,469 g/Liter, entsprechend 0,0005<sub>1</sub> Mol/Liter.

Dichte<sup>2)</sup> des Dihydrats:  $d_{40}^{25} = 3,329$ ; Mol-Vol. 285

„ „ Anhydrids:  $d_{40}^{25} = 3,506$ ; „ 260.

## 2. Chrom(3)-hexamminperrhenat

Aus der konzentrierten, warmen Lösung von 0,001 Mol Chrom(3)-hexamminnitrat in 15 cm<sup>3</sup> Wasser wurde das Dihydrat in der beim Kobalt(3)-hexamminperrhenat beschriebenen Weise erhalten. Auch mit der Bestimmung des Wassergehaltes wurde wie dort beschrieben verfahren.

[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ber.	H <sub>2</sub> O	3,83%
	Gef.	„	3,55, 3,59%

Analysiert wurde ebenfalls das über Phosphorpentoxyd im Vakuum entwässerte Produkt. Um nachzuweisen, daß es sich hier um kein gemischtes Nitrat-Perrhenat handelt, wurde das Rhenium zuerst als Sulfid gefällt.

[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ber.	Re	61,75%	Cr	5,75%	NH <sub>3</sub>	11,29%
	Gef.	„	62,01%	„	6,06%	„	11,18%
	„	„	61,94%	„	5,81%	„	11,14%

Eigenschaften: Zitronengelbe, kleine Prismen, die gerade Auslöschung zeigen. Löslichkeit in Wasser bei 20,0°: 0,684 g/Liter, entsprechend 0,0007<sub>3</sub> Mol/Liter.

Dichte des Dihydrats:  $d_{40}^{25} = 3,280$ ; Mol-Vol. 287,5

„ „ Anhydrids:  $d_{40}^{25} = 3,408$ ; „ 265,5.

Vergleicht man nun die Eigenschaften dieser beiden Perrhenate mit denen der entsprechenden Permanganate, Perchlorate und Borfluoride<sup>3)</sup>, so weisen diese erhebliche Abweichungen auf. Während alle diese Kobalt(3)- und Chrom(3)-hexamminsalze, einschließlich der Jodide wasserfrei und in regulären

<sup>1)</sup> Die Menge des gelösten Salzes wurde jedesmal in zwei Proben durch Bestimmung des Gehaltes der gesättigten Lösung an Rhenium ermittelt.

<sup>2)</sup> Die Dichten wurden in der in ihrer ersten Form von G. F. HÜTTIG angegebenen Apparatur [W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 260] mit der von W. BILTZ und Mitarbeitern ausgebildeten Petroleum-Vakuumtechnik ausgeführt [Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 130]. Die Angaben verstehen sich als Mittelwerte von 2 bis 3 Bestimmungen. Es wurde jeweils zuerst festgestellt, daß bei dem für die Bestimmung notwendigen Abpumpen die Substanz keinerlei Gewichtsverlust erleidet.

<sup>3)</sup> Von den Fluorsulfonaten konnten WILKE-DÖRFURT u. WEINHARDT jeweils nur ein Dinitratfluorsulfonat erhalten [Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 422].

Oktaedern kristallisieren, konnte bei beiden Perrhenaten einwandfrei ein Kristallwassergehalt von  $2\text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen werden. Außerdem gehören beide kristallographisch nicht mehr dem regulären System an. Dazu kommt noch als weiteres eine wesentlich geringere Löslichkeit, wie man aus folgender Zusammenstellung ersehen kann.

Löslichkeit in Mol/Liter

	$\text{ReO}_4'$	$\text{ClO}_4'$	$\text{MnO}_4'$	$\text{BF}_4'$	$\text{J}'$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdots$	0,0005 <sub>1</sub> 20°	0,013 <sup>1)</sup> 9°	—	0,016 <sup>2)</sup> 9°	0,015 <sup>1)</sup> 9°
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdots$	0,0007 <sub>3</sub> 20°	0,0199 <sup>1)</sup> 17,5°	0,0035 <sup>3)</sup> 17,5°	0,0412 <sup>3)</sup> 17,5°	0,0430 <sup>1)</sup> 17,5°

## II. Chrom(3)-hexaharnstoffperrhenat

0,001 Mol Chrom(3)-hexaharnstoffchlorid werden in  $5\text{ cm}^3$  warmem Wasser gelöst und dazu eine möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung von Perrheniumsäure im Überschuß gegeben. Erst beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus. Der abgesaugte Niederschlag wird mit wenig perrheniumsaurem Wasser ausgewaschen, nochmals in warmem Wasser gelöst und mit Perrheniumsäure wieder ausgefällt. Das umkristallisierte Salz wird schließlich nach dem Absaugen wiederum mit verdünnter Perrheniumsäure und dann noch mit ganz wenig absolutem Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{ReO}_4)_3$					
Ber.	Re	48,05%	Cr	4,47%	N 14,45%
Gef.	„	48,20%	„	4,59%	„ 14,50% (nach KJELDAHL)
„	„	48,29%	„	„	„ 14,56%

Eigenschaften: Grüne Nadeln, die parallele Auslöschung zeigen. Bei langsamem Auskristallisieren erhält man kürzere und breitere, prismatische Kristalle. Das Salz erweist sich auch nach extremem Trocknen als kristallwasserfrei; es ist nicht nur in Wasser, sondern auch in absolutem Alkohol erheblich löslich.

Löslichkeit in Wasser bei  $20,0^\circ$ : 17,86 g/Liter, entsprechend 0,0154 Mol/Liter; Löslichkeit in Alkohol bei  $20,0^\circ$ : 6,67 g/Liter, entsprechend 0,0057 Mol/Liter.  $d_4^{25^\circ} = 2,652_5$ ; Mol-Vol. 438,5.

Bei den Chrom(3)-hexaharnstoffsalzen findet man also nicht die erheblichen Abweichungen wie in der vorher beschriebenen Hex-

<sup>1)</sup> F. EPHRAIM u. P. MOSIMANN, Ber. **55** (1922), 1616 u. 1617.

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. G. BAEZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1927), 211.

<sup>3)</sup> AUG. WEINHARDT, Diss. T. H. Stuttgart 1926.



amminreihe. Wie das Permanganat, Perchlorat, Borfluorid und Fluorsulfonat wurde auch das Perrhenat ohne Kristallwasser isoliert. Auch kristallographisch sind keinerlei Unterschiede zu erkennen. Offenbar kommt also bei den Hexaharnstoffsalzen dem großvolumigen Kation ein solcher Einfluß auf die Eigenschaften dieser Verbindungen zu, daß gewisse Unterschiede im Volumen der Anionen keine Rolle mehr spielen. Betreffs der Löslichkeit gibt uns folgende Zusammenstellung Aufschluß:

Löslichkeit in Mol/Liter bei 20°

	ReO <sub>4</sub> '	MnO <sub>4</sub> '	ClO <sub>4</sub> '	BF <sub>4</sub> '	SO <sub>3</sub> F'
[Cr(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ...]	0,0154	0,084 <sup>1)</sup>	0,006 <sup>2)</sup>	0,005 <sup>2)</sup>	0,063 <sup>1)</sup>

Doch findet man bei dem Perrhenat eine verhältnismäßig hohe Löslichkeit in absolutem Alkohol, während WILKE-DÖRFURT und BALZ<sup>3)</sup> das Borfluorid als in Alkohol praktisch unlöslich und WILKE-DÖRFURT und NIEDERER<sup>2)</sup> das Perchlorat als darin nur wenig löslich gefunden haben.

### III. Metallammin-Perrhenate mit zweiwertigem Zentralatom und das Silberdiamminperrhenat

#### 1. Zinktetramminperrhenat

0,004 Mol Perrheniumsäure werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinkcarbonat versetzt und nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad die Zinkperrhenatlösung von der vorhandenen Trübung abfiltriert. Diese wird nun auf dem Wasserbad weitgehendst eingedampft und dann mit konzentriertem Ammoniak versetzt, wobei Zinktetramminperrhenat ausfällt, das abgesaugt und mit wenig konzentriertem Ammoniak ausgewaschen wird. Das gewonnene Produkt wurde nochmals aus konzentriertem Ammoniak umkristallisiert, und schließlich im Vakuum über Ätznatron, auf das etwas Ammoniumchlorid gestreut wurde, getrocknet.

[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ber.	Re 58,76%	Zn 10,31%	NH <sub>3</sub> 10,74%
	Gef.	„ 58,64%	„ 10,23%	„ 10,79%
	„	„ 58,77%	„ 10,12%	„ 10,59%.

Eigenschaften: Weißes Kristallpulver, bestehend aus schön ausgebildeten regulären Würfeln. Löslichkeit in Ammoniak vom

<sup>1)</sup> A. WEINHARDT, l. c.

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. K. NIEDERER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 145.

<sup>3)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

spezifischen Gewicht 0,930 bei 20,0°: 1,852 g/Liter, entsprechend 0,0029 Mol/Liter.  $d_{40}^{25} = 3,608$ ; Mol-Vol. 175,75.

## 2. Cadmiumtetramminperrhenat

wird analog wie die entsprechende Zinkverbindung dargestellt.

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$	Ber.	Re	54,70%	$\text{NH}_3$	10,00%
	Gef.	„	54,89%	„	10,08%
	„	„	54,88%	„	10,19%.

Eigenschaften: Farblose, schön ausgebildete reguläre Würfel. Löslichkeit in Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,930 bei 11,0°: 0,37 g/Liter, entsprechend 0,0035 Mol/Liter.  $d_{40}^{25} = 3,714$ ; Mol-Vol. 183,5.

## 3. Nickelhexammin- und -tetramminperrhenat

Durch Auflösen von Nickelcarbonat in Perrheniumsäure wurde analog der Darstellungsweise des Zinkperrhenats eine stark konzentrierte Lösung von Nickelperrhenat hergestellt. Nach der Zugabe von Ammoniak kristallisierte beim Abkühlen mit einem Eis-Kochsalzgemisch aus der konzentrierten, blauen Lösung das violette Hexamminperrhenat aus. Über den am Boden sich absetzenden Kristallen war aber deutlich noch eine geringe Menge einer zweiten flockigen, hellroten Substanz zu erkennen, die beim Umkristallisieren aus wenig warmem, konzentriertem Ammoniak ungelöst zurückblieb. Das noch ein- bis zweimal umkristallisierte Nickelsalz wurde zuletzt mit gekühltem, alkoholischem Ammoniak ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätznatron in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. Die flockige Substanz wurde auch in zwei weiteren Fällen beobachtet, doch konnte sie nicht in der für eine analytische Untersuchung notwendigen Menge isoliert werden.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$	Ber.	Re	56,33%	Ni	8,87%	$\text{NH}_3$	15,45%
	Gef.	„	56,39%	„	8,82%	„	15,28%
	„	„	56,52%	„	8,74%	„	15,25%.

Eigenschaften: Das Nickelhexamminperrhenat bildet violette, nadelförmige Kristalle, die schiefe Auslöschung zeigen und somit als triklone Prismen anzusehen sind. Es ist sehr instabil und verliert an der Luft rasch Ammoniak und geht dabei in ein hellblaues Salz über, das als Nickeltetramminperrhenat identifiziert werden konnte.

Gewichtsverlust des Hexammins an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur 5,14%  
Berechnet für  $2\text{NH}_3$  bezogen auf  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$  . . . . . 5,15%

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$	Ber.	Re	59,39%	$\text{NH}_3$	10,86%
	Gef.	„	59,49%	„	11,06%
	„	„	59,62%	„	11,09%.



Löslichkeit des Hexammins in Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,930 bei 26°: 33,4 g/Liter, entsprechend 0,0505 Mol/Liter. Dichte des Hexammins:  $d_4^{25^\circ} = 3,000$ ; Mol-Vol. 220,5.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen erhielten wir davon Kenntnis, daß inzwischen H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON und A. I. RUDGE<sup>1)</sup> sowohl das Nickelhexamminperrhenat als auch bei 100° daraus das Tetramminperrhenat schon dargestellt haben. Auch diese Autoren geben an, daß das Hexammin bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak verliert und dabei in eine hellblaue Substanz übergeht, ohne aber diese im Gegensatz zu den eigenen Befunden als Tetrammin identifiziert zu haben.

#### 4. Kobalt(2)-tetramminperrhenat

Eine konzentrierte Kobaltperrhenatlösung, zu der man einen kleinen Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat gegeben hatte, brachte man in eine kleine Saugflasche und vertrieb aus dieser die Luft durch einen kräftigen Stickstoffstrom, der zur vollständigen Sauerstoffabsorption zuvor durch eine mit Pyrogallol gefüllte Waschfritte geleitet wurde. In den nunmehr sauerstofffreien Kolben ließ man Ammoniakgas einströmen, wobei sofort ein hellroter Niederschlag ausfiel, der sich seinerseits wieder beim Umschütteln in eine prächtig purpurrote Kristallmasse verwandelte, die, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, aus schönen Tetraedern bestand. Der Niederschlag wurde in einer Stickstoffatmosphäre abgesaugt und mit alkoholischem Ammoniak gewaschen. Das Salz wurde in einer Ammoniakatmosphäre über Ätznatron getrocknet.

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ber.	Re 59,36%	Co 9,39%	NH <sub>3</sub> 10,85%
	Gef.	„ 59,19%	„ 9,56%	„ 10,71%
	„	„ 59,14%		„ 11,06%

Indessen ist das Kobalt(2)-tetramminperrhenat ebenfalls schon von BRISCOE, ROBINSON und RUDGE dargestellt worden. Sie bekamen es ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs beim Durchleiten von Ammoniak durch eine heiße Kobalt(2)-perrhenatlösung; zuviel Ammoniak müsse aber dabei vermieden werden, weil sich sonst ein brauner Niederschlag von Oxydhydraten bilde.

In Anlehnung an diese Angaben stellte man ebenfalls mit Erfolg eine geringe Menge von purpurrotem Kobalt(2)-tetramminperrhenat her, das aber nicht wie vordem in Tetraedern, sondern in Würfeln kristallisierte. Es war durch eine geringe Menge der braunen Substanz verunreinigt, die man aber durch Aufschlämmen mit alkoholischem Ammoniak vollkommen von den am Boden sich absetzenden, schweren Kristallen entfernen konnte (gef. 10,83% NH<sub>3</sub>).

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. I. RUDGE, Journ. chem. Soc. London 1931, 2211; Chem. Zbl. 1932, I, 204.

Eigenschaften: Prächtige purpurrote Kristalle des regulären Systems.  $d_4^{25^\circ} = 3,428$ ; Mol-Vol. 183.

Mit Wasser geht das Tetrammin in eine grüne Substanz über, die auch schon BRISCOE, ROBINSON und RUDGE beobachtet und als basisches Perrhenat angesehen haben. Es soll nach ihren Angaben gegen 20% Co enthalten. Eine eigene Rheniumbestimmung ergab 13,3% Re.

### 5. Silberdiamminperrhenat

Es wurde zunächst einmal die Beobachtung gemacht, daß das schwerlösliche Silberperrhenat entsprechend dem Silberchlorid von Ammoniak unter Bildung eines leichtlöslichen Silberamminkomplexes gelöst wird. Um nun dieses Komplexsalz kristallisiert zu isolieren, wurde 1 g Silberperrhenat in etwa 8 cm<sup>3</sup> konzentriertem Ammoniak unter Erwärmen gelöst, die Lösung rasch in einem Eis-Kochsalzgemisch abgekühlt und der dabei entstandene Kristallbrei abgesaugt. Das gewonnene Produkt wurde nochmals aus möglichst wenig Ammoniak umkristallisiert, nach dem Absaugen mit wenig eisgekühltem Ammoniak ausgewaschen und über Ätznatron in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet.

[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub>	Ber.	Re 47,50%	Ag 27,50%	NH <sub>3</sub> 8,68%
	Gef.	„ 47,72%	„ 27,57%	„ 8,67%
	„	„ 47,75%	„ 27,41%	„ 8,60%

Eigenschaften: Farblose Prismen, die gerade und schiefe Auslöschung zeigen, also dem monoklinen System angehören. Das Silberdiamminperrhenat ist gegenüber dem Silberperrhenat weniger lichtempfindlich.

Löslichkeit in Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,930 bei 20°: 16,18 g/Liter, entsprechend 0,0412 Mol/Liter.  $d_4^{25^\circ} = 3,901$ ; Mol-Vol. 100,5.

Schreiten wir nun zu einem Vergleich dieser eben beschriebenen Perrhenate mit den entsprechenden Amminen der Perchlor-, Permangan-, Borfluorwasserstoff- und Fluorsulfonsäure, so sehen wir, daß man einerseits die Zinksalze als Tetrammine erhält und andererseits die Nickelsalze bei gewöhnlicher Temperatur durchweg als Hexamine kristallisieren. Allerdings ist das Nickelhexamminperrhenat schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unbeständig und geht dabei in das Tetrammin über. Ferner wurden alle diese Silbersalze, wenn man von dem nicht



isolierten Fluorsulfonat absieht, in völliger Übereinstimmung als Diammine erhalten.

Bei den Cadmiumamminen stimmt bezüglich der Zahl der gebundenen Ammoniakmoleküle das Perrhenat wohl mit dem Permanganat überein, das Perchlorat aber soll bei großem Ammoniaküberschuß nach SALVADORI<sup>1)</sup> als Hexammin erhalten werden. Stabil scheint jedoch bei gewöhnlicher Temperatur auch nur das Tetrammin zu sein. Das Borfluorid und Fluorsulfonat dagegen wird nur als Hexammin beschrieben.

Die Existenz eines Kobalt(2)-tetramminperrhenats zeigt uns wiederum, wie sehr die Perrhenate an Oxydationswirkung hinter den Permanganaten zurückstehen, die die Kobalt(2)-ammine oxydieren. Andererseits kristallisieren aber die Kobalt(2)-amminverbindungen all der anderen besprochenen Säuren als Hexamine, während das Perrhenat als einziges als Tetrammin erhalten wurde.

Betrachten wir ferner das Kupfertetramminperrhenat, von dessen Darstellung und analytischer Charakterisierung wir abgesehen haben, nachdem wir von seiner Isolierung durch BRISCOE, ROBINSON und RUDGE<sup>2)</sup> Kenntnis erhalten hatten, so ist es sehr bemerkenswert, daß nach diesen Angaben das Perrhenat in Übereinstimmung mit dem Permanganat einheitlich als Tetrammin kristallisiert, während weder ein einheitliches Borfluorid noch ein Fluorsulfonat erhalten werden konnte. Dagegen gelang es neuerdings R. PORTILLO<sup>3)</sup> bei den Perchloraten die ebenfalls komplizierten Verhältnisse, wie sie schon SALVADORI<sup>1)</sup> erkannt hatte, aufzuklären.

Man findet freilich auch bei solchen Amminen der Perrheniumsäure, die dieselbe Anzahl von Ammoniakmolekülen enthalten wie die der anderen genannten Säuren, gewisse Unterschiede. So kristallisiert z. B. das Nickelhexamminperrhenat als einziges in triklinen Prismen, während sonst alle diese Nickelhexamine in regulären

<sup>1)</sup> R. SALVADORI, Gazz. chim. it. 40, II (1910), 19 u. 42; 42, I (1912), 458; Chem. Zbl. 1912, II, 414.

<sup>2)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. I. RUDGE, l. c.

<sup>3)</sup> R. PORTILLO, Anales Soc. Espanola Fis. Quim. 28 (1930), 1125; Chem. Zbl. 1931, I, 436. Nach ihm soll bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak im Überschuß auf eine ungesättigte Kupferperchloratlösung ein 2 Mol Kristallwasser enthaltendes, dunkelviolettes Tetramminperchlorat entstehen, während mit einer gesättigten Kupferperchloratlösung das indigoblaue Kupfer(2)-aquopentamminperchlorat erhalten wird, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen in das blaßviolette, wasserfreie Kupfer(2)-tetramminperchlorat übergeht.

Oktaedern isoliert wurden und zudem bei ihnen durchweg Isomorphie nachgewiesen werden konnte.

Auch das Silberdiamminperrhenat, dessen doppelbrechende Kristalle schiefe und gerade Auslöschung zeigen, also offenbar dem monoklinen System angehören, weicht kristallographisch von den anderen Silberdiamminsalzen ab, die als parallel auslöschende Nadeln beschrieben werden. Schließlich kristallisiert das neben dem Cadmiumhexamminperchlorat existierende Cadmiumtetramminperchlorat in rhomboedrischen Tafeln, während das Cadmiumtetramminperrhenat regulär in Würfeln kristallisiert.

Andererseits aber stimmt bei den Zinktetramminen das Perrhenat mit seinen regulären Würfeln kristallographisch mit dem ebenfalls im regulären System als Tetraeder kristallisierenden Perchlorat eher überein als etwa das Borfluorid, dessen Kristalle als lange, schräg abgeschnittene Prismen mit gerader Auslöschung beschrieben werden.

Diese Unterschiede sind aber nicht nur im Kristallbau zu erkennen, sondern auch in anderen Eigenschaften, wie etwa der Löslichkeit. Betrachten wir z. B. die Löslichkeit der Nickelhexammine in Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,930 bei 26° in Mol/Litern:

	$\text{ReO}_4'$	$\text{ClO}_4'$	$\text{BF}_4'$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	0,0505	0,0134 <sup>1)</sup>	0,0154 <sup>1)</sup>

so sehen wir, daß das Perrhenat um etwa das 3fache leichter löslich ist als das Perchlorat bzw. Borfluorid, die ihrerseits beide in der Löslichkeit ziemlich übereinstimmen.

#### IV. Tetra-Pyridin-Perrhenate

##### 1. Kupfer(2)-tetrapyridinperrhenat

Eine Lösung von 0,001 Mol Kupfer(2)-chlorid wird mit 0,01 Mol Pyridin erwärmt und dann mit 0,002 Mol Perrheniumsäure versetzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das blaue Salz aus, das nochmals mit heißem, verdünntem Pyridin, dem man etwas Perrheniumsäure zugegeben hat, umkristallisiert wird. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünntem Pyridin wird es über Ätznatron im Vakuumexsikkator getrocknet.

$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{ReO}_4)_2$	Ber.	Re	42,32%	N	6,36%	(nach DUMAS-PREGL)
	Gef.	„	42,33%	„	6,38%	
	„	„	42,35%	„	6,36%	

<sup>1)</sup> Vgl. A. WEINHARDT, l. c.



Eigenschaften: Blaue Nadeln bzw. Prismen, die gerade und schiefe Auslöschung zeigen, also dem monoklinen System angehören. In Wasser ist das Salz nur mäßig löslich und auch die Löslichkeit in wasserfreiem Pyridin ist ungefähr von derselben Größenordnung wie die in Wasser. Dagegen ist das Salz stark löslich in 50%igem Pyridin.

Löslichkeit in Wasser bei 20°: 5,555 g/Liter, entsprechend 0,0063 Mol/Liter.  $d_{40}^{25} = 2,338$ ; Mol-Vol. 376,5.

## 2. Silbertetrapyridinperrrhenat

Eine Lösung von 0,002 Mol Silbernitrat wird mit 0,02 Mol Pyridin erwärmt und zu der warmen Lösung 0,002 Mol Perrheniumsäure gegeben. Beim Abkühlen scheidet sich das Silbersalz zunächst als Öl aus, so daß die Lösung milchig getrübt erscheint; dieses Öl geht dann aber beim weiteren Abkühlen in Kristallnadeln über, die sich ihrerseits wieder beim Stehenlassen der Lösung in eine andere Kristallart verwandeln, die ebenfalls Doppelbrechung zeigt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünntem Pyridin wurde das Salz nochmals umkristallisiert und über Ätznatron in einer Pyridinatmosphäre getrocknet.

Bei dem isolierten Salz handelt es sich um eine sehr instabile Pyridinverbindung. So trübten sich die großen und wasserklaren Kristallnadeln, die man beim Auflösen des Salzes in wenig reinem Pyridin und langsamem Verdunstenlassen desselben im Vakuumexsikkator erhalten hatte, schon im Verlauf einer halben Minute, wenn man sie aus der Pyridinatmosphäre heraus an die Luft brachte.

Doch lassen die Analysenwerte, die zwischen denen einer Tetra- und Tripyridinverbindung liegen, erkennen, daß es sich hier um eine Tetrapyridinverbindung handeln muß, da ja bei dem instabilen Charakter dieser Verbindung selbst beim vorsichtigsten Trocknen und Abwägen mit einem Pyridinverlust zu rechnen ist.

$[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{ReO}_4$	Ber.	Re 27,63%	N 8,31%
$[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{ReO}_4$	"	" 31,29%	" 7,06%
	Gef.	" 29,04, 29,51%	" 7,40%

Vergleicht man nun diese beiden Perrhenate mit den entsprechenden Permanganaten, Perchloraten, Borfluoriden und Fluorsulfonaten, so ersieht man, daß die Kupferperrrhenatverbindung in gleicher Weise wie diese 4 Mol Pyridin enthält. Andererseits kennt man zwar ein stabiles Silbertetrapyridinperchlorat und neben einem Silberdipyridinborfluorid ein Tetrapyridinborfluorid,

aber neben einem Silberdipyridinpermanganat konnte KLOBB<sup>1)</sup> nur ein Permanganat von der Formel  $[\text{Ag}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5](\text{MnO}_4)_2$  isolieren.

Dazu kommt, daß das Kupfer(2)-tetrapyridinpererrhenat dem monoklinen System angehört, während diese anderen Kupfer(2)-tetrapyridinverbindungen als tafelige Kristalle von rhombischem Umriß, doppelbrechend mit gerader Auslöschung beschrieben werden.

Was die Löslichkeit dieser Salze anbetrifft, so stimmen die qualitativen Angaben von WILKE-DÖRFURT und BALZ<sup>2)</sup>, nämlich daß die Kupfertetrapyridinverbindungen in 50%igem Pyridin am leichtesten löslich sind, während die Silberpyridinverbindungen in Wasser und verdünntem Pyridin schwer, in reinem Pyridin aber leicht löslich sind, auch mit den bei den Perrhenaten gemachten Beobachtungen überein. Doch ersieht man beim Vergleich mit den von W. LANGE<sup>3)</sup> ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen, daß von den Kupfer(2)-tetrapyridinverbindungen das Perrhenat doch am wenigsten in Wasser löslich ist.

	$\text{ReO}_4'$	$\text{ClO}_4'$	$\text{BF}_4'$	$\text{SO}_3\text{F}'$
$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{++}$	0,0063 20°	0,016 12,5°	0,063 12,5°	0,047 12,5°

Übrigens macht die Schwerlöslichkeit des Silberperrhenats, die an die des Silberpermanganats erinnert, den unbeständigen Charakter des Silbertetrapyridinpererrhenats durchaus verständlich. Auch das Permanganat ist ja nicht zur Bildung einer Tetrapyridinverbindung befähigt.

#### V. Das Nitrosylperrhenat

Man stellte sich durch Auftropfen von konzentrierter Salpetersäure auf pulverisiertes Natriumnitrit einen Strom von Stickoxyden her und leitete ihn, über Calciumnitrat und Phosphorpentoxyd getrocknet, in eine stark konzentrierte Lösung von Perrheniumsäure ein. Das Tiegelchen, in dem man die Säure konzentriert hatte, wurde direkt in einen Glaskolben, durch dessen Stopfen ein Gas-Zu- und Ableitungsrohr führte, eingesetzt, so daß der Tiegel mit der Perrheniumsäure in einer dichten Atmosphäre von Stickoxyden sich befand.

Die Perrheniumsäure muß dabei so weit eingedampft sein, daß sie schon weitgehend in gelbes Heptoxydhydrat übergegangen, aber immer noch wäßrige Lösung vorhanden ist. Denn in einer ver-

<sup>1)</sup> T. KLOBB, Compt. rend. 118 (1894), 1271; Chem. Zbl. 1894, II, 94.

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

<sup>3)</sup> W. LANGE, Ber. 60 (1927), 967.



dünnteren Lösung erfolgt überhaupt keine Reaktion und beim vollkommenen Eindampfen der Lösung, bis sich der gelbe Sirup unter Bildung niederer Oxyde blau färbt und beim Abkühlen schließlich glasartig erstarrt, tritt nur oberflächlich eine Umsetzung ein. Dabei werden die blauen Oxyde vor der Nitrosylperrhenatbildung durch die nitrosen Gase zuerst zum gelben Heptoxyd aufoxydiert.

**Eigenschaften:** Das Nitrosylperrhenat bildet farblose, doppelbrechende Kristalle. Es ist, wie zu erwarten war, sehr hygroskopisch und wird von Wasser momentan unter Entweichen von Stickoxyden zersetzt.

Die Analysenproben wurden der Größenordnung nach in einem Wäagegläschen abgewogen, nochmals im Phosphorpentoxyd-Stickoxyd-exsikkator scharf getrocknet und dann nach dem vollständigen Abpumpen der Stickoxyde ihr genaues Gewicht festgestellt. Wegen der Anwesenheit der durch Stickoxyde gebildeten Nitrate und Nitrite mußte das Rhenium zuerst als Sulfid gefällt werden.

Das Stickoxyd wurde in folgender Weise bestimmt: Das Wäagegläschen mit der abgewogenen Probe wurde mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt und unter eine gemessene Menge warmer, stark schwefelsaurer n/50-Kaliumpermanganatlösung gebracht. Durch Rühren mit einem Glassstab ließ man langsam Reaktion eintreten und titrierte den Überschuß des Permanganats mit n/50-Oxalsäure zurück, nachdem man zuvor festgestellt hatte, daß letztere mit Perrheniumsäure im Gegensatz zur Permangansäure in keiner Weise reagiert.

(NO)ReO <sub>4</sub>	Ber.	Re 66,46%	NO 10,71%
	Gef.	„ 66,52%	„ 10,87%
	„	„ 66,20%	„ 10,54, 10,89%

Nachdem K. A. HOFMANN und A. ZEDTWITZ<sup>1)</sup> das für die Überchlorsäure besonders charakteristische Nitrosylperchlorat dargestellt hatten und in gleicher Weise WILKE-DÖRFURT und BALZ<sup>2)</sup> ein entsprechendes Nitrosylborfluorid, bzw. WILKE-DÖRFURT und WEINHARDT<sup>3)</sup> und unabhängig davon W. LANGE<sup>4)</sup> auch ein Nitrosylfluorsulfonat isolieren konnten, war es interessant, daß es gelang, auch ein entsprechendes Nitrosylperrhenat zu erhalten.

Schon I. und W. NODDACK<sup>5)</sup> haben die Feststellung gemacht, daß beim Auflösen von Rheniummetall in Salpetersäure zuweilen ein geringer, weißer Niederschlag entsteht, der sich bei Zusatz von Wasser wieder auflöst, und haben vermutet, daß dieser Niederschlag wahrscheinlich aus Nitrosylperrhenat besteht.

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN u. A. ZEDTWITZ, Ber. 42 (1909), 2031.

<sup>2)</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

<sup>3)</sup> A. WEINHARDT, Diss. T. H. Stuttgart 1926.

<sup>4)</sup> W. LANGE, l. c.

<sup>5)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. angew. Chem. 44 (1931), 215.

# VI. Versuche zur Darstellung leichtlöslicher Metallperrhenathydrate

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß die untersuchten Metallperrhenathydrate alle sowohl über Phosphorpentoxyd als auch über Schwefelsäure verwitterten, auch solche, bei denen die entsprechenden Perchlorate und Borfluoride, ohne Kristallwasser zu verlieren, über diesen getrocknet werden konnten, ließ man die Metallperrhenatlösungen über Chlorcalcium eintrocknen.

Die Proben wurden nach dem Eintritt einer Kristallisation täglich gewogen, bis schließlich bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen Gewichtskonstanz eingetreten war. Dieser Wert wurde dann bei der analytischen Untersuchung als Einwaage angenommen. Versuchsweise ließ man die Salze noch weiter über Chlorcalcium stehen, wobei tatsächlich verschiedene noch an Gewicht verloren, man also nicht das über Chlorcalcium stabile Hydrat erhalten hatte.

1. Nickelperrhenat: $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. Re 59,02%
	Gef. „ 59,01, 58,48, 58,57%

Nach diesen Analysenwerten hätte man also ein Tetrahydrat erhalten.

BRISCOE, ROBINSON und RUDGE<sup>1)</sup> geben ihrerseits an, beim Trocknen auf einer porösen Tonplatte ein Pentahydrat erhalten zu haben, wobei allerdings der Wassergehalt ziemlich variierte. Andererseits haben auch sie aus diesem Pentahydrat über Chlorcalcium ein Tetrahydrat erhalten.

2. Kobalt(2)perrhenat: $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Re 57,36%	Gef. Re 57,34%
		„ „ 56,99%

Somit wurde hier über Chlorcalcium ein Pentahydrat isoliert, das jedoch, wie eigene Beobachtungen zeigten, über Chlorcalcium nicht stabil ist.

Interessant ist der Vergleich mit den Ergebnissen von BRISCOE, ROBINSON und RUDGE. Ihr auf einem porösen Teller getrocknetes Kobaltperrhenat entsprach ebenfalls so ziemlich einem Pentahydrat, aus dem sich nach ihnen über Chlorcalcium schließlich ein Trihydrat bildet.

3. Kupfer(2)perrhenat: $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ber. Re 55,43%
	Gef. „ 55,15%
$\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. „ 56,95%
	Gef. „ 57,13%

Der eine Wert entspricht also einem Hexahydrat, der andere einem Pentahydrat. Außerdem wurde festgestellt, daß auch das Pentahydrat über Chlorcalcium noch an Gewicht verliert.

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. I. RUDGE haben neben den Amminen auch schon die Hydrate des Nickel-, Kobalt- und Kupferperrhenats untersucht.



Dieses Ergebnis würde insofern mit dem von BRISCOE, ROBINSON und RUDGE übereinstimmen, als diese ebenfalls ein Pentahydrat erhalten haben, das nach ihren Angaben über Chlorcalcium in das Tetrahydrat übergehen soll.

4. Zinkperrhenat:  $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Ber. Re 55,28% Gef. Re 55,42, 55,03%.

Somit hätte man ein Hexahydrat erhalten, das aber über Chlorcalcium nicht stabil ist.

5. Cadmiumperrhenat:  $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Ber. Re 55,86% Gef. Re 56,35%  
 „ „ 56,46%.

Offenbar hat man also ein Trihydrat erhalten.

6. Calciumperrhenat:  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Ber. Re 62,65% Gef. Re 63,43%  
 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  „ „ 63,61% „ „ 63,42%  
 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  „ „ 64,61%.

Da die als Einwaage angenommenen Werte, die bei dem Trocknungsprozeß eine Gewichtskonstanz angezeigt hatten, ziemlich scharf von den übrigen Wägungen abgegrenzt waren und andererseits die Analysenergebnisse von beiden Bestimmungen sehr gut übereinstimmen, so darf man das erhaltene Produkt wohl als  $2\frac{1}{2}$ -Hydrat ansehen.

7. Strontiumperrhenat:  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Ber. Re 59,69%  
 Gef. „ 59,56, 59,43%.

Das erhaltene Dihydrat ist aber über Chlorcalcium keineswegs stabil.

8. Magnesiumperrhenat:  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Ber. Re 60,59%  
 Gef. „ 60,47%  
 $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Ber. „ 62,42%  
 Gef. „ 62,09%.

Wie man sieht, stimmt der eine Wert für ein Pentahydrat, der andere für ein Tetrahydrat, wobei das letztere übrigens tagelang über Chlorcalcium konstant bleibt.

9. Bleiperrhenat: Schon aus der mäßig konzentrierten Lösung kristallisierten weiße Blättchen aus, die sich aber als basisches Salz erwiesen.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß bei diesem Trocknungsverfahren über Chlorcalcium keine Gewähr gegeben ist, daß man auch tatsächlich die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Hydrate fassen konnte. Ein sicheres Urteil werden erst eingehende tensieudiometrische Untersuchungen ermöglichen. Doch kann man, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, aus diesen Versuchen wenigstens so viel ersehen, daß die Perrhenate meist zur Bildung niederer Hydrate neigen.

Zahl der Wassermoleküle

	$\text{ReO}_4'$	$\text{ClO}_4'$	$\text{MnO}_4'$	$\text{BF}_4'$
Ni <sup>++</sup>	4 bzw. 5 <sup>1)</sup>	6 <sup>2)</sup> 3)	6 <sup>4)</sup>	6 <sup>5)</sup> 6)
Co <sup>++</sup>	5	6 <sup>2)</sup> 3)		6 <sup>5)</sup> 6)
Cu <sup>++</sup>	5 bzw. 6	6 <sup>3)</sup> 7) bzw. 7 <sup>8)</sup>	3 <sup>9)</sup> bzw. 8 <sup>4)</sup>	6 <sup>5)</sup>
Zn <sup>++</sup>	6	6 <sup>2)</sup>	4 bzw. 5 <sup>9)</sup> 6 <sup>10)</sup>	6 <sup>6)</sup>
Cd <sup>++</sup>	3	6 <sup>2)</sup>	6 <sup>9)</sup> 7 <sup>4)</sup> 8 <sup>10)</sup>	6 <sup>5)</sup> 6)
Ca <sup>++</sup>	2 <sup>1/2</sup>	4 <sup>6)</sup> 11)	5 <sup>4)</sup> 9)	2 <sup>5)</sup> bzw. 5 <sup>6)</sup>
Sr <sup>++</sup> 12)	2	2 <sup>11)</sup>	4 <sup>4)</sup> 9)	4 <sup>5)</sup> 6)
Mg <sup>++</sup> 12)	4 bzw. 5	6 <sup>11)</sup> 13)	4 <sup>9)</sup> bzw. 6 <sup>4)</sup>	6 <sup>5)</sup> bzw. 7 <sup>6)</sup>

## Zusammenfassung

Um die Beziehungen der Perrheniumsäure zu den analog gebauten Sauerstoffsäuren der anderen in der 7. Gruppe des periodischen Systems stehenden Elemente, besonders zur Perchlor- und Permangansäure darlegen zu können, wurden verschiedene neue Perrhenate dargestellt. Außerdem wurden diese vergleichenden Betrachtungen auch auf die in ihren Eigenschaften der Perchlorsäure ähnliche Borfluorwasserstoff- und Fluorsulfonsäure ausgedehnt.

Da nun die Metallperrhenate außer einigen bereits bekannten Salzen gerade in Analogie zu den Perchloraten, Permanganaten, Borfluoriden und Fluorsulfonaten durchweg sehr leicht löslich sind und nur schwierig in der bei Zimmertemperatur stabilen Hydratform isoliert werden können, so wurden in erster Linie die sehr viel schwerer löslichen Komplexverbindungen mit Neutralteilen wie Ammoniak, Pyridin und Harnstoff, dargestellt, um so auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen auch mehr oder weniger einen zahlenmäßigen Vergleich zu ermöglichen.

1) H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. I. RUDGE, l. c.

2) R. SALVADORI, l. c.

3) R. ROTH, Diss. München 1910.

4) H. ASCHOFF, Übermangansäure. Berlin 1861 (Götting. Diss.).

5) E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, l. c.

6) H. FUNK u. F. BINDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 332.

7) A. SÉRULLA, Ann. chim. phys. [2] 46 (1830), 302.

8) R. PORTILLO u. L. ALBEROLA, Anales Soc. Espanola Fis. Quim. 28 (1930), 1117.

9) M. CRESPI u. E. MOLES, Anales Soc. Espanola Fis. Quim. 21 (1923), 305.

10) T. KLOBB, Bull. Soc. chim. [3] 9 (1893), 105; 11 (1894), 607.

11) H. H. WILLIARD u. H. F. SMITH, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 286.

12) C. RAMMELSBERG [Ber. 1 (1868), 70] konnte außerdem ein  $\text{Sr}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{JO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  isolieren.

13) R. F. WEINLAND, Z. anorg. Chem. 84 (1913), 353.



Unter diesen Gesichtspunkten wurden die 2 Mol Kristallwasser enthaltenden Hexammine des dreiwertigen Kobalts und Chroms, sowie das Chrom(3)-hexaharnstoffperrhenat isoliert, ferner neben dem Silberdiamminperrhenat Tetrammine mit zweiwertigem Zentralatom wie Zink, Cadmium, Kobalt und Nickel, vom letzteren auch das Hexamin. Außerdem konnte das Kupfer(2)- und Silbertetrapyridinperrhenat, sowie das Nitrosylperrhenat erhalten werden. Auch verschiedene der leichtlöslichen Metall(2)-perrhenathydrate werden beschrieben.

Zusammenfassend kann über die Ergebnisse gesagt werden, daß wohl eine gewisse Analogie zwischen der Perrheniumsäure und den zu vergleichenden Säuren nicht zu verkennen ist, daß aber im Kristallwassergehalt und in der Zahl der gebundenen Ammoniakmoleküle, sowie in der Kristallform und Löslichkeit mitunter doch sehr bemerkenswerte Unterschiede bestehen.

Die Autoren dieser Abhandlung statten hiermit Herrn Prof. Dr. W. HIEBER, Stuttgart, für seine Mitwirkung bei der Drucklegung ihren herzlichsten Dank ab.

**Stuttgart**, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie*, den 16. Oktober 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1933.

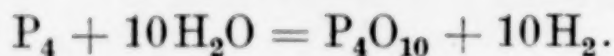
## Die Oxydation von Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen<sup>1)</sup>

Von W. N. IPATIEFF und CARL FREITAG

### I. Einführung

Die Beobachtung, daß Phosphor mit Wasser reagieren kann, ist alt<sup>2)</sup>, und früh wurde auch erkannt, daß hierbei schon verwickelte Umsetzungen<sup>3)</sup> stattfinden, die Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und Gemische verschiedener Säuren fast aller Oxydationsstufen des Phosphors liefern. Da die Einwirkung des Phosphors auf Wasser in allen Fällen nur langsam erfolgt, wurde versucht, durch Zusätze die Reaktion zu beschleunigen.<sup>4)</sup> Dabei ergaben sich in einigen Fällen Vereinfachungen des Reaktionsablaufs, und es wurde sogar möglich, bei bestimmten Bedingungen einzelne Reaktionsprodukte in Mengen zu erhalten, die eine präparative Darstellung lohnend machten (z. B. Unterphosphorsäure<sup>5)</sup>, unterphosphorige Säure.<sup>6)</sup>

Eine radikale Vereinfachung für technische Zwecke erstrebte bewußt FRANS GEORG LILJENROTH durch Anwendung sehr viel höherer Temperaturen als bis dahin geschehen war.<sup>7)</sup> Nach seinen Angaben entstehen beim Erhitzen von Phosphor-Wasserdampfgemischen auf mindestens 1000°, und bei Anwendung geeigneter Katalysatoren auf mindestens 600°, nur Phosphorsäure bzw. deren Anhydrid und Wasserstoff.



<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde in den Jahren 1927 und 1928 im Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoff-Werke A.-G., in Berlin ausgeführt. Eine frühere Veröffentlichung unterblieb aus patentrechtlichen Gründen.

<sup>2)</sup> DULONG, 1816; THOMSEN, Ber. 7 (1874), 994; CROSS u. HIGGINS, Journ. chem. Soc. 35 (1879), 249.

<sup>3)</sup> TH. WEYL, Ber. 39 (1906), 1307; Chem. Zbl. 1906, I, 1864.

<sup>4)</sup> MICHAELIS u. PITTSCH, Ber. 32 (1899), 337; Chem. Zbl. 1899, I, 725; Lieb. Ann. 310 (1900), 45; Chem. Zbl. 1900, I, 164.

<sup>5)</sup> ABEGG, Handbuch, Bd. III, 3, S. 434.

<sup>6)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. 9 (1827), 364; 12 (1828), 79; Brit. Pat. 20392 von I. A. KENDALL. Deutsche Patentschrift 442210.

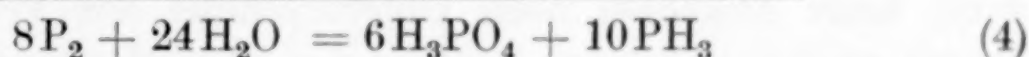
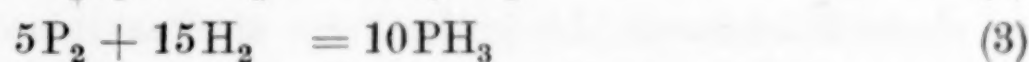
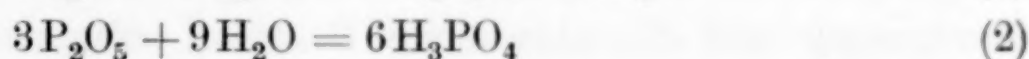
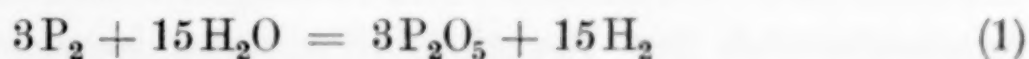
<sup>7)</sup> D.R.P. 406411, 409344.



Wie die Form der Veröffentlichung zeigt, machte LILJENROTH seine Befunde von vornherein zur Grundlage eines neuen technischen Verfahrens, bei dem ein großer Teil der für die Herstellung des elementaren Phosphors aufgewandten Energie in Form von Wasserstoff wiedergewonnen werden soll. Das Verfahren hat eine intensiv weitere Bearbeitung<sup>1)</sup> gefunden, eine praktische Anwendung in der Technik ist aber bisher nicht bekannt geworden.

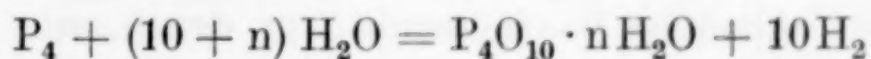
Die Beschäftigung mit ähnlichen Reaktionen unter Druck brachte die Verfasser auf den Gedanken, die Anwendung höherer Drucke bei der Umsetzung von Phosphor mit Wasser zu versuchen.

Nach früheren Versuchen des einen von uns (I.)<sup>2)</sup> war zunächst anzunehmen, daß die Reaktion von Phosphor mit Wasser unter erhöhten Drucken wesentlich anders verläuft als bei gewöhnlichem Druck. Damals hatte sich neben interessanten Umwandlungen verschiedener Phosphormodifikationen eine Art Hydrolyse des Phosphors feststellen lassen, die durch folgende Gleichungen umschrieben wurde:



so daß im Endergebnis  $\frac{10}{16}$ , d. i. etwa 62,5% des Phosphors als  $\text{PH}_3$  und  $\frac{6}{16}$ , d. i. etwa 37,5% als  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vorlagen.<sup>3)</sup>

Diese früheren Ergebnisse wurden jedoch nicht der Anknüpfungspunkt unserer Arbeit. Schon die allerersten Stichversuche offenbarten eine dominierende Stellung der Phosphorsäure als endlichem Reaktionsprodukt der Einwirkung von Phosphor auf Wasser unter Druck. Die große Bedeutung, die der reinen Durchführung einer Reaktion nach der Gleichung



für die technische Herstellung von Phosphorsäure zukommt, drängte unsere Arbeit immer ausgesprochener in die Richtung der Aus-

<sup>1)</sup> Vgl. D. KAUSCH, Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate, Berlin 1929, S. 55ff. und 204ff.

<sup>2)</sup> W. N. IPATIEFF, Ber. 59 (1926), 595 u. 1424.

<sup>3)</sup> Zur  $\text{PH}_3$ -Herstellung benutzt. W. N. IPATIEFF u. A. W. FROST, Ber. 63 (1930), 1003.

arbeitung eines neuen technischen Verfahrens.<sup>1)</sup> Wir berichten nachfolgend über unsere Versuche in einfachen geschlossenen Autoklaven.

## II. Methodik und Ausgangsstoffe

Wir bedienten uns für die Versuche durchweg eiserner Autoklaven mit Schneiden-Flanschverschluß, den der eine von uns (I.) früher konstruiert und vielfach erprobt hat. Zur Vermeidung eines Angriffs des Eisens durch die gebildete Phosphorsäure wurden anfänglich ein oder mehrere Röhrchen aus Silber eingestellt; es zeigte sich aber bald, daß unvermeidlich Phosphorsäure im Außenraum auftrat. Daher wurden dichtpassende Silberrohre in den Autoklavhohlraum eingesetzt, so daß nur die Schneiden des Verschlusses und die innere Stirnfläche des Autoklavkopfes dem Angriff der Reaktionsstoffe ausgesetzt blieben; beide konnten nötigenfalls leicht nachgedreht bzw. gereinigt werden.

In allen Fällen wurden die festen und flüssigen Ausgangsstoffe in den Autoklaven eingebracht, dieser geschlossen und hierauf eventuell nach Aufdrücken eines Zusatzgases oder eines gasförmigen Ausgangsstoffes den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Durch die Erwärmung und die ablaufende Reaktion stieg der Druck an bis zu einem Höchstwert, der in der Folge als Reaktionsdruck bezeichnet wird, beim Abkühlen nach Unterbrechung des Versuches fiel der Druck wieder auf einen bestimmten, der Menge der entwickelten gasförmigen Reaktionsprodukte entsprechenden Wert, den Enddruck.

Die Erhitzung erfolgte zunächst in Gasthermostaten, in denen elektrisch beheizte Luft durch einen Ventilator umgepumpt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß diese Anordnung nur für langdauernde Versuche brauchbar war, da zwar die außen gemessene Reaktionstemperatur sehr gut konstant gehalten wurde, aber die lange Aufheizzeit für kurze Versuche eine zu große Fehlerquelle bildete. Die chargierten Autoklaven wurden daher später in entsprechend überhitzte Metallbadöfen<sup>2)</sup> eingesenkt, in denen, wie der Druck-

<sup>1)</sup> D.R.P. 540965, 544521, 514890, 506543, 514173 und Am. Pat. 1848295 und 1895329. Entsprechende Patente: Brit. Pat. 308598, 308599 und 308684; Ital. Pat. 287681, 289185, 276488, 287695 und 287677; Franz. Pat. 670338, 36589, 671256; Span. Pat. 111783, 111789, 111788 und entsprechen in vielen anderen Staaten.

<sup>2)</sup> Der eine von uns (I.) hat später gemeinsam mit A. W. FROST unsere Metallbadthermostaten mit Erfolg auch als Thermostaten benutzt; vgl. Ber. 63 (1930), 1003.



anstieg zeigte, die Reaktionstemperatur innerhalb weniger Minuten erreicht wurde. Auch hierbei wurde die Temperatur nur außen im Bad gemessen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Autoklaven sofort in kaltes Wasser gestellt und dieses lebhaft bewegt, um Nachreaktionen möglichst zu vermeiden.

### III. Aufklärung des Reaktionsablaufes

Bereits unsere ersten Versuche ergaben, daß bei den früheren Versuchen des einen von uns das Auftreten niederer Oxydationsstufen des Phosphors und insbesondere auch der Zeitfaktor nicht ausreichend berücksichtigt worden waren.

In Vorversuchen mit gelbem und rotem Phosphor und Wasser fanden wir, daß im Reaktionsgemisch neben Wasserstoff Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure auftreten. Weitere niedrigere Phosphorsäuren oder höhere Phosphorwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund wurde später für das weite Druck-Temperaturbereich von 20—530 Atm. und 200—450° bestätigt.

Betrachtet man die Anteile der verschiedenen Reaktionsteilnehmer (Sammelbezeichnung für die Ausgangs- und Endstoffe, sowie für alle im Verlauf der Reaktion auftretenden Verbindungen) nach verschiedener Reaktionsdauer, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Dauer	Enddruck heiß   kalt		Rest P	P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	Bemerkungen
Etwa 30 g P + 200 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O in 675 cm <sup>3</sup> Autoklaven, Luftthermostat 300°								
1	2	250	120	—	(15,7)	8,7	75,6	Die z. T. erheblichen P-Verluste (durch FeHPO <sub>4</sub> -Bildung) sind herausgerechnet
2	3	262	122	—	3,6	4,3	92,1	
3	5	280	130	—	1,4	1,4	97,2	
4	15	275	135	—	—	—	100,0	
Etwa 30 g P + 90 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O in 675 cm <sup>3</sup> Autoklaven, Luftthermostat 300°								
5	2	140	65	Spur	24,9	10,9	64,2	Die z. T. erheblichen P-Verluste (durch FeHPO <sub>4</sub> -Bildung) sind herausgerechnet
6	5	200	100	—	7,1	4,8	88,1	
7	15	218	118	—	—	—	100,0	

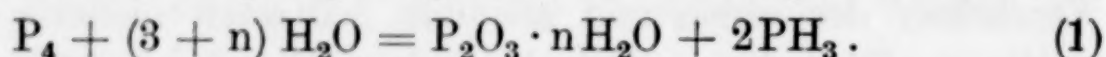
Beide Versuchsreihen zeigen durch die Abnahme an phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff gegen Null mit zunehmender Reaktionszeit, daß die Reaktion nach der entsprechend zunehmenden Phosphorsäure tendiert.

Unterhalb 300° nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ab. Es resultiert dann oft ein Reaktionsgemisch, auf das die erwähnten

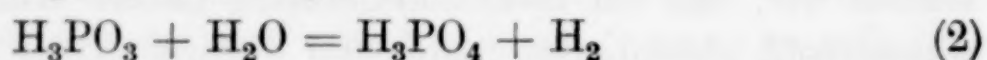
früheren Formulierungen mehr oder weniger gut passen, allerdings unter weitgehendem Ersatz der Phosphorsäure durch die dort gar nicht berücksichtigte phosphorige Säure.

Wie waren die neuen und korrigierten früheren Beobachtungen zu einem einheitlichen Bild des Reaktionsablaufes zu vereinigen?

Wir stellen uns vor, daß als erste Reaktion eine Art Hydrolyse des Phosphors durch das Wasser eintritt und unter Bildung von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure den Phosphor verbraucht.



Beide primären Reaktionsprodukte werden durch Wasser unter Druck und bei höheren Temperaturen ihrerseits unter Wasserstoffentwicklung zu Phosphorsäure oxydiert:

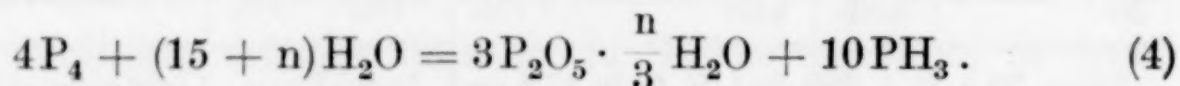


und

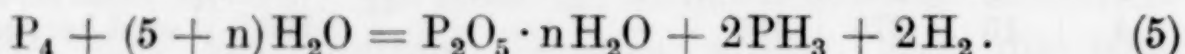


wobei die Reaktion zunächst auch zu anderen Hydraten führen mögen.

Auf Grund der Beobachtung, daß es nur in einem sehr engen Bereich der Druck-Temperaturbedingungen und der Wasserstoffionenkonzentration gelingt, die Reaktion nach Gleichung (1) wenigstens annähernd zu isolieren, während sonst immer, auch ganz zu Anfang, neben den primären Reaktionsprodukten auch schon viel Phosphorsäure gefunden wird, ist als primäre Nebenreaktion auch die Bruttogleichung der früheren Formulierung möglich:



Ferner könnte die phosphorige Säure aus Reaktion (1) gleich nach (2) weiter reagieren, etwa gemäß der Bruttogleichung



Die in der Tabelle 1 gebrachten Versuche zeigten bereits, daß es möglich ist, Phosphor mit Wasser unter Druck vollständig in Phosphorsäure überzuführen, unter welchen Bedingungen dieses am besten geschähe, war die Fragestellung aller weiteren Versuche.

#### IV. Einfluß verschiedener Versuchsfaktoren auf die Druckoxydation von Phosphor mit Wasser

##### a) Temperatur und Dauer

Eine Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch die Temperatur besteht unter dem Gesichtspunkt der Phosphorsäuredarstellung nur



in einer Veränderung der Reaktionsdauer. Jedoch werden die Geschwindigkeiten der verschiedenen Zwischenreaktionen sehr verschieden beeinflußt, und es treten daher starke Verschiebungen für Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure in vorzeitig abgebrochenen Versuchen auf.

Aus solchen unterbrochenen Versuchen (Tabelle 2) ergibt sich, daß am schnellsten die primäre Hydrolyse des Phosphors erfolgt, dann die Oxydation des Phosphorwasserstoffs zu Phosphorsäure, während die Oxydation der phosphorigen Säure scheinbar der langsamste chemische Vorgang ist.

Tabelle 2<sup>1)</sup>

Vers.- Nr.	Dauer	Druck		Im Reaktionsprodukt			Bemerkungen
		heiß	kalt	P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	
30 g roter P + 90 g H <sub>2</sub> O + 1% NiO-Zusatz <sup>2)</sup> , Autoklavvolumen 560 cm <sup>3</sup> , Metallbad 300°							
8	10 Min.	230	100	3,7	15,7	80,6	
9	20 „	215	102	2,8	15,0	82,2	
10	30 „	226	101	0,4	14,9	84,7	
11	60 „	235	105	0,1	13,0	87,0	
12	24 Std.	230	115	0,05	4,2	95,8	
30 g roter P + 90 g H <sub>2</sub> O + 1% NiO-Zusatz <sup>2)</sup> , Autoklavvolumen 560 cm <sup>3</sup> , Metallbad 350°							
13	10 Min.	280	105	2,3	7,8	89,9	
14	20 „	285	105	5,3	5,0	89,7	
15	30 „	297	107	2,5	3,0	94,5	
16	60 „	285	110	0,1	2,6	99,4	
17	3 Std.	299	114	0,1	0,6	99,4	
18	6 „	305	111	0,1	0,5	99,4	
19	24 „	268	111	0,004	0,3	99,7	

## b) Druck

Die Variation des Druckes von Versuch zu Versuch erfolgte einmal durch verschiedene Chargierung des gleichen Reaktionsraumes mit Phosphor und Wasser in nahezu äquivalentem Verhältnis.

<sup>1)</sup> Die Versuche dieser Tabelle und einige folgende sind im chemischen Laboratorium des Hochdruckinstituts in Leningrad U.S.S.R. unter Mitwirkung der Herren BUSCHMAKIN und FROST ausgeführt.

<sup>2)</sup> Der Katalysatorzusatz von Nickeloxyd hat an dieser Stelle die Bedeutung, daß durch die Beschleunigung kurzzeitige Versuche verglichen werden können, deren Reproduzierbarkeit besser ist als die der mit langer Versuchsdauer (vgl. auch Tabelle 1). Die Katalysatorwirkung als solche wird weiter unten behandelt.

Tabelle 3

300°; Dauer etwa 120 Minuten P: H<sub>2</sub>O = 1:3; Autoklavvolumen etwa 375 cm<sup>3</sup>

Vers.-Nr.	g. P angew.	Reaktionsdruck		Im Reaktionsprodukt <sup>1)</sup>			H <sub>2</sub> in % der Theorie	Bemer- kung
		atm.	erreicht nach Min.	PPO <sub>3</sub> in % d. angew. P	PPO <sub>4</sub> in % d. angew. P	PPO <sub>3</sub> auf 100 PPO <sub>4</sub>		
20	0,9	18	15	5,2	77,5	6,72	91,7	
21	1,8	34	20	2,2	81,4	2,87	93,9	
22	3,6	47	35	6,4	81,1	7,88	88,7	wenig schwarzer Nieder- schlag; Rest Phos- phor (?)
23	5,4	63	32	7,2	76,9	9,29	86,0	
24	10,8	110	40	12,2	75,4	16,28	88,2	

Sie zeigen, daß der mengenmäßige Umsatz in der Einheit des Reaktionsraumes mit wachsendem Druck zunimmt, so daß die von Versuch zu Versuch vergrößerte Charge nahezu gleich vollständig umgesetzt ist. Dabei ist die erste Reaktion des Phosphors mit dem Wasser stets innerhalb der Zeit beendet, die der Autoklav zur völligen Durchwärmung braucht. Innerhalb der Versuchszeit von 2 Stunden ist dann der Phosphorwasserstoff, der, wie ein nach 30 Minuten abgebrochener Versuch zeigte, sehr reichlich auftritt, auch praktisch vollständig oxydiert, während die phosphorige Säure mit wachsender Charge etwas ansteigt. Es ergibt sich wie oben: Die erste Reaktion des Phosphors mit Wasser verläuft bei allen untersuchten Drucken am schnellsten, die Oxydation der phosphorigen Säure am langsamsten.

Eine Nebenwirkung des Druckes zeigt sich bei Anwendung von gelbem Phosphor, der unter den Reaktionsbedingungen schnell in roten übergeht und dabei nur sehr langsam reagierende Klumpen bildet. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Herstellung von Phosphorsäure aus gelbem Phosphor diesen derart in die Reaktionsräume einzuführen, daß die Umwandlung in den roten nicht eintritt, etwa durch portionsweises Einpressen in die flüssige Phase, oder wie die I. G. Farbenindustrie sie später vorschlug, durch Einführung kleiner Mengen Phosphor und Wasser und feine Verteilung.<sup>2)</sup>

Für die nachstehend betrachteten Versuche mit zusätzlichem Druck wurde der Druckanstieg  $dp/dt$  als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit genommen.

<sup>1)</sup> PH<sub>3</sub> wurde in allen Versuchen nur in Spuren festgestellt. 12—17% vom angewandten P wurde nicht wiedergefunden.

<sup>2)</sup> D.R.P. 498 809 der I. G. Farbenindustrie A.-G.



Wasserstoff verzögert die Reaktion anfänglich, dann wird die Kurve der Vergleichskurve parallel, die Wirkung des Wasserstoffs also Null. Der flache Anstieg der Druckkurve könnte in Übereinstimmung mit früheren Versuchen<sup>1)</sup> durch eine Reaktion nach Gleichung



gedeutet werden. Wesentlich ist, daß, auch mit zusätzlichem Wasserstoff,  $dt/dp$  stets größer ist als Null, bis die Reaktion beendet ist. Es ist dies ein Ausdruck dafür, daß auch in Gegenwart von viel komprimiertem Wasserstoff die Reaktion im Sinne der Phosphorsäurebildung zu Ende geht. Wie weiter unten belegt wird, begünstigt zusätzlicher Wasserstoff sogar die Oxydation des Phosphorwasserstoffs und der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure. Für die praktische Gewinnung von Phosphorsäure aus elementarem Phosphor und Wasser unter Druck wird also eine Berührung des elementaren Phosphors mit dem komprimierten Wasserstoff zu vermeiden sein, so daß die erwähnte Einpressung des Phosphors in die flüssige Phase auch aus diesem Grunde günstig erscheint.

Der Wasserdampfdruck ist annähernd konstant, solange Wasser in größerem Überschuß vorhanden ist. Gegen Ende der Reaktion vermindert sich aber unter Umständen der Partialdruck des Wasserdampfes wesentlich bzw. das Wasser in flüssiger Form verschwindet. Durch Erhöhung der Wassermenge bei gleicher Phosphorcharge wird beides vermieden.

Es wurde eine kurzzeitige Versuchsreihe unter Variation der Wassermenge und der Temperatur ausgeführt, bei der aus den gleichen Gründen wie in den Versuchen der Tabelle 2 ein Katalysatorzusatz erfolgte.

Tabelle 4

30 g Phosphor + 1% NiO + H<sub>2</sub>O; Autoklav 560 cm<sup>3</sup>, Dauer 10 Min. Metallbad

Vers.- Nr.	g H <sub>2</sub> O	Temp. ° C	Druck		Rest P %	P <sub>PH<sub>3</sub></sub> %	P <sub>PO<sub>3</sub></sub> %	P <sub>PO<sub>4</sub></sub> %	Bemerkungen
			heiß	kalt					
25	85	300	255	105	0	0,3	13,1	86,6	
26	90	300	250	100	0	3,8	15,0	81,2	
27	120	300	225	93	1,5	6,3	17,3	74,9	
28	150	300	200	71	30,0	0,8	15,6	53,6	
29	90	330	270	100	0	3,0	10,2	86,8	
30	150	330	270	90	5,0	5,0	26,4	63,6	
31	85	350	287	100	0	1,5	4,7	93,8	
32	90	350	280	105	0	2,0	7,9	90,1	
33	120	350	340	112	0	0,2	8,3	91,5	
34	150	350	—	120	0	Spur	11,4	88,6	

<sup>1)</sup> W. N. IPATIEFF u. NIKOLAJEFF, Ber. 59 (1926), 595 u. 1494.

Es ergibt sich, daß durch größere Mengen Wasser der Umsatz merklich verzögert wird, sowohl der Restphosphor, wie die Anteile phosphoriger Säure nehmen erheblich zu.<sup>1)</sup>

Daher sind die meisten Versuche mit einem P : H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 1 : 3 ausgeführt.

Praktisch bestände eine obere Grenze für die anwendbaren Mengen Wasser auch in dem Bestreben, unnötige Verdünnung der zu gewinnenden Phosphorsäure zu vermeiden.

Zur Feststellung der Wirkung komprimierter inerte Gase sind einige Versuche mit Stickstoff ausgeführt worden, aus denen nur hervorging, daß die Wirkung der Größe nach sehr gering ist und beinahe innerhalb der Versuchsfehler liegt.

#### Versuche mit konstant gehaltenem Druck

Es wurde weiter eine Reihe von Versuchen mit konstant gehaltenem Druck ausgeführt, derart, daß der chargierte Autoklav nach Einsetzen in das Metallbad bis zur Erreichung des gewünschten Druckes geschlossen und hierauf durch Ablassen der aus der Reaktion entwickelten Gase dieser Druck konstant gehalten wurde. Eine Konstanthaltung der Reaktionszeit war hierbei naturgemäß nicht möglich. Durch ständige Verfolgung der Menge und der Zusammensetzung des Abgases und Analyse des Rückstandes nach Aufhören der Gasentwicklung ergab sich über den reinen Einfluß des Druckes das Folgende.

Es wurden bei 300° zwei Versuchsreihen mit verschiedenen H<sub>2</sub>O-Mengen bei 100, 150 und 200 Atm. ausgeführt.

Tabelle 5

Vers.-Nr.	Atm.	Druckanstieg	Dauer	Wasserstoff in % der Theorie		Ge- samt	Phosphin % in Abgas		P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>4</sub></sub>
				erste 1/2 Std. Ablauf	1/2 Std. Ablauf + Autokl.- Inhalt		nach 15 Mi- nuten	Gesamt in % des angew. P		
10 g roten P + 100 H <sub>2</sub> O; Autoklavvolumen 375 cm <sup>3</sup> ; Metallbad 300°										
35	100	21	100	45,1	60,7	70,0	8,0	10,5	32,5	45,0
36	150	40	180	33,9	54,4	65,6	20,0	15,4	22,0	55,0
37	200	41	120	25,3	57,3	65,7	7,8	5,0	17,0	55,0
10 g roten P + 50 H <sub>2</sub> O; Autoklavvolumen 375 cm <sup>3</sup> ; Metallbad 300°										
38	100	20	120	38,5	58,6	62,7	4,2	20,3	11,0	60,0
39	150	40	180	23,7	60,9	71,3	16,2		9,0	66,0
40	200	40	120	18,1	77,1	77,0	8,8	5,6	9,0	70,0

<sup>1)</sup> Bei sehr kurzzeitigen Versuchen wie hier, ist allerdings die Durchwärmung vielleicht nicht immer ganz dieselbe.



Der Gasablaß in der ersten halben Stunde (Spalte 5) nimmt mit wachsendem Druck ab; jedoch beziehen sich diese Zahlen weder hinsichtlich der Menge des Bodenkörpers noch des Gasinhaltes des Autoklaven auf den gleichen Anfangspunkt. Addiert man ihnen näherungsweise den nach Abbruch des Versuches sich ergebenden Gasinhalt des Autoklaven, so drückt die Summe (Spalte 6) den ungefähren Umsatz nach Ablauf der ersten halben Stunde Gasablaß aus. In der ersten Versuchsreihe zeigt dieser Umsatz einen geringen Abfall, in der zweiten einen deutlichen Anstieg mit wachsendem Druck. Das Gleiche gilt von der Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs, d. h. die Umsatzgeschwindigkeit wächst mit steigendem Druck. Im übrigen läßt der Vergleich der beiden Versuchsreihen miteinander wiederum die hemmende Wirkung größerer Mengen Wasser für die Oxydation der phosphorigen Säure erkennen.

Der Phosphingehalt des Abgases hat in beiden Versuchsreihen ein auffallendes Maximum bei 150 Atm., die Gesamtmenge des entwickelten Phosphins nimmt dagegen mit steigendem Druck ab.

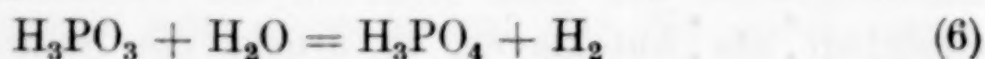
Der Anteil der phosphorigen Säure an der Bilanz ist ebenfalls bei niederen Drucken größer als bei höheren, und die Menge der gebildeten Phosphorsäure nimmt durchweg mit wachsendem Druck zu. Wegen der ungleichen Reaktionszeiten sind die Werte für die 150 Atm.-Versuche hierbei etwas zu groß.

Bemerkenswert ist, daß in diesen Versuchen keineswegs Maxima der Phosphorwasserstoffbildung mit größten Werten der phosphorigen Säure zusammenfallen. Diese Beobachtung spricht gegen die Ausschließlichkeit der zunächst wegen ihrer Einfachheit sehr bestechenden Gleichung (1) (S. 389).

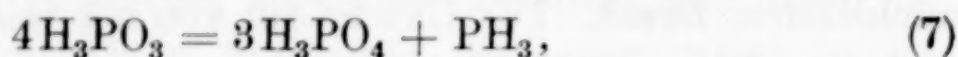
Zusammenfassend kann über den Einfluß verschiedener Versuchsfaktoren gesagt werden, daß mit steigenden Temperaturen und wachsendem Druck die Reaktion des Phosphors mit Wasser vollständiger und schneller verläuft. Es war aber nur mit einem unverhältnismäßig großen Aufwand an Zeit, Druck und Temperatur möglich, die letzten Spuren Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure zu oxydieren. Unsere Untersuchungen gingen daher dahin, einmal durch Auffindung von Katalysatoren die Reaktion als ganzes und die Folgereaktionen der Zwischenprodukte der Phosphorsäure zu beschleunigen, ferner durch Feststellung der Oxydationsbedingungen für Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure, in besonderen Versuchen mit reinen Komponenten Optima der Reaktionsbedingungen für deren Beseitigung zu suchen.

### V. Die Oxydation von phosphoriger Säure mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen

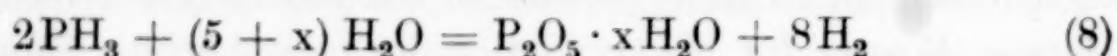
Aus den Versuchen über die Oxydation von Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen war bereits eine Reaktion nach der Gleichung:



gefolgert worden. Bei Anwendung reiner kristallisierter phosphoriger Säure zeigte sich bald, daß eine weitere Reaktion in Betracht gezogen werden mußte, und zwar die bekannte Disproportionierung nach



die ebenfalls zu reiner Phosphorsäure führen kann, da Phosphorwasserstoff unter den Reaktionsbedingungen nach



zu reagieren vermag.

Dieser Abschnitt umfaßt Versuche, die die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur, vom Verhältnis  $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  und von der Gegenwart zusätzlicher komprimierter Gase klären sollten, ebenfalls wurde orientierend der Einfluß von Alkalizusätzen untersucht.

Was die Abhängigkeit der Phosphorigsäureoxydation mit Wasser (ohne Katalysatoren) von der Temperatur betrifft, so konnte unterhalb  $300^\circ$  eine langsame Reaktion nach Gleichung (6) festgestellt werden, praktisch setzt sie ungefähr bei  $270^\circ$  ein. Für vergleichende Versuche mit relativ geringer Reaktionsdauer von 1—2 Stunden mußten Temperaturen oberhalb  $300^\circ$  gewählt werden. Die Reaktion nach Gleichung (7) erfordert noch etwas höhere Temperaturen, oberhalb  $330$  und  $340^\circ$ . Die Geschwindigkeit beider Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur zu, ohne daß irgendwelche Reaktionsgrenzen (Gleichgewichtszustände) festgestellt werden konnten.

Eine Reaktion nach Gleichung (6) erfolgt, sofern überhaupt eine Umsetzung eintritt, immer. Für das Eintreten der Reaktion nach Gleichung (7) ist neben der Reaktionstemperatur die Phasenverteilung im Reaktionsraum von ausschlaggebender Bedeutung, sie tritt immer dann ein, wenn so wenig Wasser zugegen ist, daß die Rechnung ein Fehlen der flüssigen Phase ergibt. Sie wird dagegen schon durch so geringe Menge flüssigen Kondensats vollständig unterdrückt, als zur Lösung der angewandten Menge phosphoriger Säure eben erforderlich wäre. Für die technische Oxydation von Phosphor mit Wasser unter Druck, bei der eine konzentrierte wäßrige Phosphorsäurelösung angestrebt wird, folgt hieraus, daß eine Reaktion



nach der zweiten Gleichung nicht stattfindet, da dort stets eine flüssige Phase vorhanden ist.

Für die erste Reaktion ergab sich im Temperaturgebiet von etwa 300—350° eine außerordentlich starke Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktionstemperatur und das angewandte Verhältnis  $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_2\text{O}$ , selbst bei geringer Variation.

Einen besonderen Hinweis verdient die Beobachtung, daß bei Temperaturen um 325° eine Reaktion nach Gleichung (7) auch dann nicht beobachtet werden konnte, wenn nur wenig Wasser zugegen war. Ferner ergibt sich aus den Versuchsreihen um 325° ebenfalls, daß ein großer Überschuß von Wasser die Reaktion hemmt.

Zweistündige Versuche bei 350° ergaben durchweg einen Umsatz von mehr als 90%, so daß die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die variierten Versuchsbedingungen kaum zu erkennen waren. Einstündige Versuche geben folgendes Bild:

Tabelle 6

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Temp.	Einwaage		Druck		$\text{H}_2$ Liter	Phosphor		$\text{PH}_3$	Umsatz in %
			$\text{H}_3\text{PO}_3$ g P	$\text{H}_2\text{O}$	heiß	kalt		$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_3$		
41	1	355	15,5	13	101	23	7,2	12,63	0,87	0,21	92,2
42	1	356	15,5	13	70	25	7,9	12,74	0,99	0,724	88
43	1	351	15,5	25	95	15	5,2	6,51	8,37	Spr.	44
44	1	356	15,5	25	102	23	7,8	9,7	5,5	deutl.	64
45	1	357	15,5	50	147	29	9,5	11,7	3,8	—	75,5
46	1	348	15,5	100	190	33	9,3	11,41	3,72	—	75,4

Ein Konzentrationsoptimum wie für 325° ist hier nicht erkennbar. Dagegen ergibt sich bei den Versuchen mit weniger als 25 cm<sup>3</sup> Wasser, sowohl aus den hohen Phosphorsäurezahlen, wie aus dem Phosphingehalt des Reaktionswasserstoffes, das Eintreten der Reaktion 7.

Die Ergebnisse der Druckoxydation des Phosphors mit alkali-haltigem Wasser<sup>1)</sup> hatten zu der Vermutung geführt, daß die Gegenwart von Alkali die Oxydation der primären Produkte gar nicht beeinflußt oder gar hemmt. Die soeben behandelte Hemmung der Oxydation der phosphorigen Säure durch größere Überschüsse an Wasser sprachen für die zweite Annahme. Es wurden daher Vergleichsversuche zu den obigen Versuchsreihen ausgeführt, bei denen das Wasser durch n/1-KOH ersetzt war. Es ergab sich für die Temperatur von 325° eine Hemmung der Phosphorigsäureoxydation

<sup>1)</sup> Vgl. Abschnitt VII, Seite 404.

bei 350° dagegen beschleunigte das Alkali die Umsetzung. Es überschneiden sich also bei einer zwischenliegenden Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeitskurven der Oxydation von freier phosphoriger Säure und der von Kaliumphosphit. Der eine von uns (I.) hat gemeinsam mit W. W. IPATIEW (jun.), BUSCHMAKIN, FROST und USSATSCHOFF<sup>1)</sup> auf Grundlage der obigen Versuche Bedingungen gefunden, die in sehr guter Ausbeute die Herstellung von Phosphiten aus elementarem Phosphor und wäßrigen Alkalilösungen gestatten.

Komprimierter Wasserstoff beschleunigt merkwürdigerweise die Druckoxydation der phosphorigen Säure mit Wasser nicht unerheblich, insbesondere auch bei Anwesenheit größerer Mengen Wasser (vgl. auch Tabelle 7) und unterdrückt die Reaktion (7) so gut wie vollständig.

Als Beleg für das Zuendegehen der Reaktion seien noch einige Versuche erwähnt, bei denen phosphorige Säure als geringe Verunreinigung von Phosphorsäuren verschiedener Konzentrationen auch noch bei relativ tiefen Temperaturen durch Wasser unter Druck oxydiert wird. Eine genaue Versuchsdauer kann hier nicht angegeben werden, da die Aufheiz- und Abkühlungszeiten in dem benutzten Heißluftthermostaten vielleicht größer waren als die eigentliche Reaktionszeit, die etwa 10 Stunden betrug.

Tabelle 7

800 cm<sup>3</sup> Autoklav mit 2 eingestellten Silbergefäßen. Luftthermostat.  
Angewandte Menge Lösung zusammen 50 cm<sup>3</sup>, Versuch 51, 40 cm<sup>3</sup>

Vers.-Nr.	Temperatur		Angewandt P in g			Ver. $\frac{P_{PO_3}}{P_{PO_4}}$	g P ges.	Nach dem Versuch			Um- satz in %	Bemer- kungen
	oben	unten	Ges.	$P_{H_3PO_3}$	$P_{H_3PO_4}$			$P_{H_3PO_3}$	$P_{H_3PO_4}$	Verh.		
47	278	281	3,45	3,08	0,37	1 : 0,12	3,18	0,60	2,58	1 : 4,3	80,5	
48	278	257	5,32	0,60	4,72	1 : 7,87	5,17	0,25	4,92	1 : 19,6	58,3	
49	276	252	2,59	0,13	2,46	19,6	2,62	0,016	2,60	162	87,2	
50	276	255	16,4	1,36	15,06	11,07	16,3	0,39	15,9	40,7	67,6	ohne H <sub>2</sub>
51	264	250	13,1	1,09	12,6	11,56	13,1	0,08	13,0	162,8	92,7	160 at. H <sub>2</sub>

Aus den beiden letzten Versuchen der Tabelle 7, bei denen dieselbe Ausgangssäure angewandt wurde, geht ebenfalls deutlich die günstige Wirkung der Anwesenheit von komprimiertem Wasserstoff hervor.

<sup>1)</sup> Im Hochdruckinstitut in Leningrad U.S.S.R.



Die Versuche zur Oxydation der phosphorigen Säure, bei denen in größerem Maße eine Reaktion nach Gleichung (7) eintrat, leiten über zur

#### VI. Oxydation von Phosphorwasserstoff mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen

Bei den Versuchen zur Oxydation des Phosphors mit Wasser unter Druck war bereits festgestellt, daß der primär mit entstehende Phosphorwasserstoff weiter zur Phosphorsäure reagiert, gemäß der im vorigen Abschnitt erwähnten Bruttogleichung (8).

Die Schwierigkeit, diese letzte Reaktion vollständig zu Ende zu führen, gab Anlaß zu den nachstehenden Versuchen, die ebenfalls nach der im Abschnitt II beschriebenen Methodik durchgeführt wurden.

Die Reaktion des Phosphorwasserstoffs mit Wasser unter Druck beginnt bei tieferen Temperaturen als die der phosphorigen Säure, jedoch verläuft sie anfänglich ebenfalls sehr langsam, zum Teil allerdings sicher wegen der Phasenverschiedenheit. Um einigermaßen bequeme Reaktionszeiten ohne mechanische Mischung der Reaktionsteilnehmer zu erhalten, erwies es sich als zweckmäßig, Temperaturen um 300° und darüber zu wählen. Bei der gegebenen Methodik konnten Aussagen über die relativen Geschwindigkeiten der Phosphorwasserstoffreaktionen in der flüssigen und Gasphase nicht Ziel der Versuche sein: es wird der Gesamtumsatz betrachtet. Immerhin sei erwähnt, daß die Reaktion in der flüssigen Phase anscheinend viel schneller verläuft als in der Gasphase.

Für die Untersuchung verschiedener Variabler wurde die bequeme Temperatur von 350° gewählt. Unter dem Gesichtspunkt der Phosphorsäuregewinnung aus Phosphor galt die erste Frage naturgemäß dem  $\text{PH}_3 : \text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis. Tabelle 8 bringt eine Reihe von Versuchen, bei denen dieses sowie auch die Chargierung des Autoklaven (g  $\text{PH}_3$  pro Reaktionsraumeinheit) variiert wurden. Der Phosphorwasserstoff wurde nach dem Verfahren von IPATIEW und NIKOLAJEW<sup>1)</sup> hergestellt, also als Gemisch von 30—37% Phosphorwasserstoff mit Wasserstoff. Die Benutzung von reinem Phosphorwasserstoff für Druckversuche ist außerordentlich schwierig.

<sup>1)</sup> W. N. IPATIEFF u. NIKOLAJEW, Ber. 60 (1926), 595 u. 1424.

Tabelle 8

Autoklavvolumen 380 cm<sup>3</sup>, Reaktionstemperatur 350°,

Versuchsdauer 1 Stunde; Metallbadofen

Vers.- Nr.	Atm. PH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	Wasser in cm <sup>3</sup>	Druck		g P H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	g P H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	g P PH <sub>3</sub>	Um- satz in %	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> in %	Bemer- kungen
			heiß	kalt						
52	30	15	144	52	1,33	—	0,22	86	—	
53	30	10	145	58	1,8	—	0,20	90	—	
54	20	15	145	34	0,67	—	0,53	56	—	
55	20	10	118	33	0,78	—	0,40	66	—	
56	10	15	117	12	0,124	—	0,34	27	—	
57	10	10	108	11	0,031	—	0,40	23	—	
58	30	10	130	56	1,71	Spur	0,74	70	—	
59	30	5	109	58	2	—	Spur	100	Spur	
60	20	6,7	100	31	0,64	—	0,45	59	—	
61	20	3,35	97	29	0,82	—	0,4	67	—	
62	10	3,35	60	18	0,47	—	0,18	72	—	
63	10	1,7	36	19	0,64	—	0,1	87	—	

Aus dem Vergleich der Versuche 52, 53, 58 und 59 oder entsprechender anderer mit annähernd gleicher Charge ergibt sich, daß die mit dem größten PH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O-Verhältnis am stärksten reagieren. Die Schwankungen einzelner Werte erklären sich unter Berücksichtigung des nachfolgenden zwanglos als Wasserstoffeffekt infolge etwas abweichender Zusammensetzung des Ausgangsgemisches: Bei Anwesenheit von mehr Wasserstoff ist der Umsatz höher. Die Versuchsreihe 52, 54, 56 und die entsprechenden anderen zeigen, daß bei gleichbleibender Wassermenge und also auch Dampfspannung, der Umsatz mit wachsender Charge, d. h. zunehmendem Phosphorwasserstoffdruck größer wird.

Es wurden weiter Versuche zur Oxydation des Phosphorwasserstoffs mit Wasser in Gegenwart verschiedener Mengen komprimierten Wasserstoffs ausgeführt (vgl. Tabelle 9, S. 403).

In noch viel größerem Maße als bei der Oxydation der phosphorigen Säure erhöht die Gegenwart von komprimiertem Wasserstoff den Umsatz des Phosphorwasserstoffs mit Wasser unter Druck. Die beiden letzten Feststellungen sprechen gegen die Annahme einer primären Dissoziation des Phosphorwasserstoffs in die Elemente, da diese einerseits durch Druckerhöhung zurückgedrängt wurde, andererseits nach dem Massenwirkungsgesetz durch die großen Mengen Wasserstoff erheblich herabgesetzt würde. Es kann also die Umsetzung des Phosphorwasserstoffs zur Phosphorsäure höchstens zu einem geringen Teil über den elementaren Phosphor gehen.



Tabelle 9

Autoklavvolumen 380 cm<sup>3</sup>; Reaktionstemperatur 350°;  
Versuchsdauer 1 Stunde; Metallbadofen

Vers.-Nr.	Atm. PH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	Wasser cm <sup>3</sup>	Zusätze	Druck		g P H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	g P H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	g P PH <sub>3</sub>	Um- satz in %	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> in %	Bemer- kungen
				heiß	kalt						
64	20	6,7	—	104	25	0,3	—	0,32	48	—	
65	20	6,7	100 H <sub>2</sub>	282	132	0,93	0,014	Spur	98,5	1,5	
66	20	6,7	50 H <sub>2</sub>	183	84	0,99	0,009	0,11	89	0,82	
67	20	6,7	—	122	28	0,48	Spur	0,47	51	Spur	
68	20	6,7	25 H <sub>2</sub>	142	60	0,92	0,09	0,11	82	8,7	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> titr.
69	20	6,7	10 H <sub>2</sub>	135	43	0,84	0,05	0,164	80	5	
70	20	6,7	100 N <sub>2</sub>	294	un- dicht	0,94	0,006	—	99,4	0,64	
71	20	6,7	100 N <sub>2</sub>	310	131	0,94	0,006	0,08	91,6	0,59	
72	20	6,7	50 N <sub>2</sub>	200	88	0,98	0,003	0,12	89	0,27	
73	20	6,7	25 N <sub>2</sub>	175	60	0,88	0,005	0,14	86	0,15	
74	20	6,7	10 N <sub>2</sub>	48	33	1,05	0,032	0,15	85	2,6	

Beachtenswert ist das Auftreten der phosphorigen Säure in allen Versuchen mit zusätzlichem Wasserstoff. Aber auch in den Versuchen mit aufgedrücktem Stickstoff, die ebenfalls in die Tabelle 9 aufgenommen sind, tritt phosphorige Säure auf, wenn auch in etwas geringerer Menge. Sie kann daher nicht allein der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs zugeschrieben werden. Angesichts der Umsatzerhöhung durch komprimierten Stickstoff, die der mit komprimierten Wasserstoff gleichkommt, ist auch diese dem Gasdruck als solche zuzuschreiben, und es sind zunächst keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß sich der Wasserstoff an der Reaktion überhaupt beteiligt.

Im Zusammenhang mit den Versuchen über die Oxydation von Phosphor zu Phosphorsäure wurden noch einige Versuche zur Oxydation des Phosphorwasserstoffs mit alkalihaltigem Wasser und mit verdünnten Phosphorsäurelösungen ausgeführt, die die Beeinflussbarkeit der Reaktion von der anderen Komponente — dem Wasser her — klären soll.

Im großen und ganzen haben alle gemachten Zusätze, wie Ätzkali, Ätznatron, Phosphorsäure, phosphorige Säure und Schwefelsäure keinen nennenswerten Einfluß auf den Umsetzungsgrad. Offenbar vergiften sie jedoch die katalytisch wirksame Silberwandung des Reaktionsgefäßes, wie aus dem Auftreten nicht unerheblicher Mengen phosphoriger Säure in den zwischen gelegten Vergleichsversuchen ohne Zusätze hervorgeht. Besonders ungünstig ist freie

Salzsäure, die den Umsatz erheblich herabsetzte, viel weniger gilt dies von Kaliumchlorid.

Vom Gesichtspunkt der Gewinnung von Phosphorsäure ist wesentlich, daß die wirklich vollständige Umsetzung des Phosphorwasserstoffes, wie auch der phosphorigen Säure verhältnismäßig sehr lange Reaktionszeiten erfordert.

Zur Erreichung eines vollständigen Umsatzes wurde ein Weg eingeschlagen, der nicht mehr ganz in den Rahmen dieser Arbeit gehört. Er sei daher nur durch eine Zusammenfassung der Ergebnisse kurz erwähnt.

Es wurde als neue Reaktionskomponente freier Sauerstoff in Form von komprimierter Luft eingeführt. In Versuchen, bei denen von freier phosphoriger Säure mit wenig Wasser ausgegangen wurde, bei denen also nach Reaktion 7 in größerer Menge Phosphorwasserstoff entstand, konnte gezeigt werden, daß aufgedrückte Preßluft den Phosphorwasserstoff in statu nascendi absolut vollständig oxydiert, ohne den gleichzeitig nach Gleichung (6) entstehenden Wasserstoff im geringsten anzugreifen. Die Tatsache, daß diese Feststellung für weite Druck- und Temperaturintervalle gültig ist, prädestiniert sie für die praktische Anwendung bei der Gewinnung von Phosphorsäure aus elementaren Phosphor und Wasser unter Druck, um so mehr als die Explosionsgrenzen des Preßluftgemisches mit dem unter Druck stehenden Wasserstoff sehr günstig liegen. Bei Anwendung überschüssiger Luftmengen wird langsamer als der Phosphorwasserstoff auch die phosphorige Säure oxydiert, so daß die anfallende Phosphorsäure vollkommen frei von diesen Zwischenverbindungen ist. Ist die Preßluft in geringem Unterschuß, so wird der Phosphorwasserstoff gleichfalls vollständig oxydiert und der darüber hinaus vorhandene Sauerstoff von der phosphorigen Säure aufgenommen, so daß ein praktisch sauerstofffreies Wasserstoff-Stickstoffgemisch entsteht. Die Preßluft kann sogar in gleicher Weise bei der Druckumsetzung von elementarem Phosphor mit Wasser benutzt werden, da sich herausstellt, daß bei Vorhandensein einer flüssigen Phase eine direkte Reaktion des Phosphors mit dem Sauerstoff nur in geringem Umfang eintritt.

#### VII. Phosphoroxydation mit Wasser unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren

Die Auffassung der primären Reaktion des Phosphors mit Wasser unter Druck als einer Art Hydrölyse ergab für den ersten Versuch



zur Reaktionsbeschleunigung durch Zusätze die Anwendung von alkalischen Reagenzien, in erster Linie von Ätzalkalien.

a) Phosphoroxxydation mit Wasser unter Druck  
in Gegenwart von Alkalien

Bereits die ersten Stichversuche, die in gleicher Weise ausgeführt wurden wie die der Tabelle 1, zeigten, daß bei Ersatz des Wassers durch Ätzalkalilösungen eine Reaktionsbeschleunigung eintritt.

Aus dem gleichen Grunde wie oben konnten aber diese Versuche mit langer Aufheiz- und Abkühlzeit kein einwandfreies Bild geben. Zur Einsicht in die Beeinflussung der Teilvorgänge durch den alkalischen Zusatz eigneten sich wieder viel mehr Versuche, die vorzeitig abgebrochen wurden.

Tabelle 10

10 g P rot + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklav 380 cm<sup>3</sup>; Dauer 60 Minuten; Metallbad 280°

Vers.- Nr.	Zusätze	Druck		°/o Rest P	°/o P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	°/o P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	°/o P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	g P Summe	Bemer- kungen
		heiß	kalt						
75	keine	73	22	49,6	6,0	30,9	13,2	10,06	
76	„	75	20	51,7	8,0	28,2	12,3	10,85	
77	0,33 g KOH	68	14	52,0	13,8	33,2	3,5	11,92	
78	1,5 g KOH	85	29	36,7	13,3	34,5	15,4	11,0	
79	10,07 g KOH	82	27	12,7	9,8	44,4	26,8	9,32	
80	1,2 g NaOH	82	25	38,7	7,1	38,7	14,5	9,3	
81	1,2 g NaOH	70	15	40,4	15,2	33,4	11,0	10,2	

Aus der Abnahme des Restphosphors mit wachsendem Alkalizusatz ist ersichtlich, daß die primäre Umsetzung des Phosphors mit Wasser stark beschleunigt wird. Entsprechend sind die Phosphorwasserstoffwerte höher, die Phosphorsäureanteile bei höheren Konzentrationen ebenfalls, aber bei auffällig hohem Phosphorigsäuregehalt. Wir folgerten daraus, daß die sekundären Reaktionen durch den Alkalizusatz nicht beeinflußt oder gar gehemmt werden (vgl. auch die Abschnitte V und VI).

Da unter den Versuchsbedingungen eine flüssige Phase stets vorhanden war, erschien es wesentlich aufzuklären, ob die alkalische Reaktion als solche oder aber die Alkalimetallionen den katalytischen Effekt bewirkten. Hierzu wurden Versuche, mit Zusätzen von Alkalisalzen und reinen Säuren ausgeführt.

b) Phosphoroxydation mit Wasser unter Druck  
in Gegenwart von Alkalisalzen und freien Säuren

In der nachstehenden Tabelle 11 ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, die den Einfluß von Alkalisalzen und der entsprechend freien Säure auf die Phosphoroxydation zeigen sollten, jedoch ein eindeutiges Bild nicht geben. Als Beleg kann gelten, daß eine Verschiedenheit der katalytischen Wirkung von Kalium- und Natriumionen nicht nachweisbar ist (vgl. insbesondere Versuche 88 ff.).

Tabelle 11

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklav 380 cm<sup>3</sup>; Dauer 60 Min.; Metallbad 280°

Vers.- Nr.	Zusätze	Druck		% Rest P	% P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	% P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	% P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	g P Summe	Bemer- kungen
		heiß	kalt						
76	keine	75	20	51,7	8,0	28,2	12,3	10,85	
78	1,5 g KOH	85	29	36,7	13,3	34,5	15,4	11,00	
82	2,53 g HCl	56	14	22,4	26,9	27,9	22,8	8,25	
83	1,1 g HCl	63	16	19,4	26,4	44,8	9,4	8,30	
84	5,23 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58	15	33,8	19,1	38,0	8,8	8,37	
85	2,9 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61	12	26,9	18,9	49,8	4,5	7,84	
86	2,5 g NaNO <sub>3</sub>	58	16	34,1	17,2	33,6	15,1	9,35	
87	2,5 g NaNO <sub>3</sub>	60	15	24,3	18,4	31,4	25,4	8,26	
88	2,5 g NaNO <sub>3</sub>	60	17	23,2	22,9	17,1	36,2	7,6	
89	3,02 g KNO <sub>3</sub>	52	15	25,7	19,7	34,3	20,2	7,9	
90	3,15 g KNO <sub>3</sub>	52	13	37,6	14,3	36,7	12,1	8,4	
91	3,5 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	46	6	71,0	8,6	17,3	3,6	11,43	
92	2,5 g H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	58	8	57,2	10,3	18,3	14,1	10,96	

Auffallend ist der hohe Anteil an phosphoriger Säure in den Versuchen 83 und 85 mit Zusatz freier Mineralsäure und der geringe Phosphorsäureanteil der beiden Sulfatversuche 84 und 85. Letzteres ist vielleicht auf geringe Mengen Schwefelwasserstoff zurückzuführen, die den Silberkontakt (Wandung) vergiften. Bemerkenswert ist ferner der hohe Anteil Phosphorwasserstoff bei den beiden Chloridversuchen (87 und 83), wie überhaupt durch alle Zusätze die Phosphorwasserstoffmenge erhöht wird: ein Ausdruck für die Beschleunigung der primären Reaktion bei gleichbleibender Geschwindigkeit der sekundären Reaktionen.

Angesichts der ungünstigen Wirkung der freien Mineralsäuren wurden auch Versuche mit Zusatz freier Phosphorsäure und freier phosphoriger Säure angesetzt, die durch die Kenntnis der Ausgangskonzentrationen einen Einblick in den Ablauf der Phosphoroxydation geben sollten. Es ist unverkennbar, daß beide Zusätze eine starke Hemmung des Umsatzes bewirken und zwar offenbar in gleichem Maße aller Teilreaktionen. Es verläuft also die Phosphoroxydation



schon aus diesem Grunde gegen Ende sehr viel langsamer als anfänglich.<sup>1)</sup> Damit wird die Beseitigung letzter Spuren von Zwischenprodukten (Phosphorwasserstoff und insbesondere phosphorige Säure) zu einer besonderen Aufgabe.

c) Phosphoroxydation mit Wasser unter Druck  
in Gegenwart von Schwermetallsalzen

Nach den geringen praktischen Ergebnissen der Versuche mit Alkalizusatz wandten wir uns auf der Suche nach Katalysatoren den schweren Metallen zu. Gewisse Anhaltspunkte ergaben sich bereits aus den Vorversuchen. Von den wenigen Metallen, die sich gegen den Angriff der Reaktionsteilnehmer beständig erwiesen (Gold, Silber, Kupferphosphid aus Kupfer durch oberflächlichen Umsatz und für Temperaturen unterhalb 300° Bergkristall) hatten Silber und Kupferphosphid im Gegensatz zu Gold und Bergkristall einen ausgesprochenen katalytischen Effekt gezeigt. Wir gingen daher von Kupfer- und Silbersalzen aus und untersuchten dann in regelloser Folge eine große Anzahl von Salzen anderer Metalle. Hierbei erwies sich bald die Anwendung der Nitrates als besonders wirksam.

Tabelle 12

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklav 380 cm<sup>3</sup>; Dauer 60 Min.; Metallbad 280°

Vers.- Nr.	Zusätze	Druck		°/o Rest P	°/o P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	°/o P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	°/o P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	g P Summe	Bemerkungen
		heiß	kalt						
75	keine	73	22	49,6	6,0	30,9	13,25	9,06	
76	keine	75	20	51,7	8,0	28,2	12,3	10,85	
93	5,23 g CuSO <sub>4</sub>	62	18	27,4	6,4	54,5	11,75	9,37	
94	4,02 g Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72	26	21,6	1,1	49,7	28,0	8,99	kein Cu in Lsg.
95	5,1 g AgNO <sub>3</sub>	102	39	9,4	0	19,0	71,6	9,16	Ag im Nd.
96	5,1 g AgNO <sub>3</sub>	98	40	9,24	0	17,7	73,0	9,1	Nd. Ag + schw. K + viel P
97	2,55 g AgNO <sub>3</sub>	87	40	11,3	2,85	12,8	73,0	9,2	desgl.
98	1,02 g AgNO <sub>3</sub>	68	28	15,3	13,05	34,6	33,9	8,66	desgl.
99	4,04 g Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80	32	6,64	8,34	36,8	48,2	8,97	
100	4,46 g Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74	24	7,55	22,1	38,7	31,7	9,0	
101	4,97 g Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74	27	13,5	13,5	35,9	37,5	8,9	
102	7,03 g Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58	17	28,8	14,9	28,0	25,6	9,69	
103	4,3 g Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64	22	16,9	15,9	41,5	25,8	8,83	
104	4,36 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99	42	6,15	0	4,92	89,3	8,14	
105	3,85 g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73	23	17,7	15,72	46,2	20,3	8,57	
106	4,6 g Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78	27	19,2	6,6	40,1	34,2	8,88	
107	2,18 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	107	48	1,36	0	0	98,5	8,82	
108	1,0 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110	50	1,4	0	9,26	89,4	9,29	
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			2,6	0	16,4	81,0	9,62	

<sup>1)</sup> Nach dem D.R.P. 504343 der I. G. Farbenindustrie sind aber Phosphor und kristallisierte phosphorige Säure auch noch mit wasserfreier Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) umsetzbar.

Die Betrachtung der vertikalen Spalten ermöglicht eine Beurteilung der Wirkung des Zusatzes auf die verschiedenen Teilreaktionen. Aus Spalte  $P_{PO_4}$  ergibt sich zunächst für die Gesamtreaktion, daß Nickel, Kobalt und Silber die besten Kontakte sind, in wesentlich geringerem Maße aber auch Eisen, Blei, Cadmium und Zink die Reaktionen beschleunigen. Die Spalte  $P_{PO_3}$  zeigt, daß die Oxydation der phosphorigen Säure wesentlich nur von Nickel in einem Ausmaße beschleunigt wird, das der Nachlieferung aus den primären Reaktionen nahe kommt, von Kobalt und Silber schon in geringerem Maße, von allen übrigen wohl überhaupt kaum. Dagegen hat die Oxydation des Phosphorwasserstoffs, wie aus Spalte  $P_{PH_3}$  folgt, in Nickel, Kobalt und Silber und in etwas geringerem Maße auch in Kupfer ganz ausgezeichnete Katalysatoren. Die Menge des verbliebenen Restphosphors zeigt endlich den Fortschritt der primären Umsetzungen an. Hierfür wirkt eine größere Anzahl Zusatzstoffe günstig: Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Silber, in geringerem Maße aber auch fast alle anderen, so daß dieser Effekt wohl bis zu einem gewissen Grade auch dem  $NO_3$ -Ion zuzuschreiben ist. Immerhin ist der Effekt günstiger als bei Zusatz von Alkalinitrat oder freier Salpetersäure. Jedoch kommt es auf eine katalytische Beschleunigung der ohnehin schon schnell verlaufenden primären Reaktion nicht sehr an; viel wichtiger ist die Beschleunigung der sekundären Reaktionen. Unter diesem Gesichtspunkt ist der beste Katalysator unbestreitbar das Nickel; es folgen Kobalt und Silber und in weiterem Abstände Kupfer und Eisen, eventuell noch Cadmium und Blei. Die übrigen Zusätze waren praktisch ohne Einfluß auf die Reaktion.<sup>1)</sup>

Besondere Aufmerksamkeit wurde naturgemäß dem Nickel zugewandt, und die Wirkungsweise dieses Katalysators in Abhängigkeit von verschiedenen Variablen der Reaktionsbedingungen in einer Reihe von Versuchen festgestellt (vgl. Tabelle 13 S. 409).

Schon der erste Vergleich der obigen Versuche offenbart eine außerordentliche Beschleunigung aller Reaktionen durch den Zusatz von Nickelverbindungen. Die geringen Mengen Restphosphor (zum Teil weniger als 1%) trotz geringer Reaktionsdauer und niedriger Temperatur, zeigen eine vielfach gesteigerte Geschwindigkeit des primären Umsatzes von Phosphor mit Wasser. Die ab-

<sup>1)</sup> Dieses gilt auch von den nachstehenden in ähnlicher Weise zugesetzten Salzen Thoriumnitrat, Kaliumpermanganat, Magnesiumcarbonat und Wismutnitrat.



Tabelle 13

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklav 380 cm<sup>3</sup>; Dauer 60 Min.; Metallbad

Vers.- Nr.	Zusätze Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in g	Temp. in °C	Druck		% Rest P	% P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	% P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	% P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	g P Summe	Bemerkung
			heiß	kalt						
104	4,36	280	99	42	6,15	0	4,92	89,0	8,14	Ni in Lösung. Im Niederschlag metallisches Ni und roter kristall. P
107	2,18	280	107	48	1,36	0	0	98,5	8,82	desgl.
108	1,0	280	110	50	1,4	0	9,26	89,4	9,29	desgl. <sup>1)</sup>
109	1,0	280	110	49	1,96	0	5,0	93,0	9,22	desgl.
110	1,0	250	103	50	2,02	0	9,28	88,8	9,32	Niederschlag etwas P u. metall. glänzendes Blättchen
111	1,0	230	90	47	0,43	0	12,4	87,3	9,19	desgl.
112	1,0	200	80	47	0,89	0	13,8	85,0	8,98	desgl.
113	1,0	200	73	43	2,92	0	19,1	78,0	8,9	30 Minuten

Tabelle 14

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklav 380 cm<sup>3</sup> Dauer 30 Min.; Metallbad 200°

Vers.- Nr.	Zusätze	Druck		$\frac{0}{0}$ Rest P	$\frac{0}{0}$ P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	$\frac{0}{0}$ P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	$\frac{0}{0}$ P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	g P Summe	Bemerkungen
		heiß	kalt						
114	1 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 0,202 g N	79	45	1,3	0	2,09	89,5	7,7	20 Min.!
115	1 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 0,202 g N	76	43	1,74	0	20,2	78,4	9,21	
116	1 g Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	70	42	4,8	0	32,4	62,7	9,38	
117	1 g Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 0,88 g KNO <sub>3</sub>	75	44	3,07	0	21,4	75,5	9,13	Abgas und Säure.Geruch nach H <sub>2</sub> S
118	0,5 g NiCl <sub>2</sub>	60	35	(12,5)	0	19,05	68,4	9,76	
119	0,4 g Nd. v. Vers. 108 + 126	10	—	—	—	—	—	—	keine Reakt.
120	0,7 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	10	—	—	—	—	—	—	
121	1 g Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 0,2 g Ni	73	43	2,92	0	19,1	78,0	8,9	
122	0,26 g NiO + 0,7 cm <sup>3</sup>	77	44	4,5	0	20,0	75,6	9,29	35,8% des angew. Ni in Lösung
123	0,3 g Nd. HNO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	
124	0,3 g Nd. + 0,7 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	47	27	6,68	0	50,1	43,1	9,58	
125	Ni-Rohr + 0,7 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	74	44	(13,3)	0	sehr viel Ni in Lösung, 2,9 g des Ni-Rohres teils Lösung, teils Niederschlag			

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Autoklavvolumen 380 cm<sup>3</sup>; Dauer 60 Minuten; Metallbad 280°

126	1,0 g NiO	116	51	2,13	0	10,4	87,7	8,92	wie 108   Tab. 13
127	0,3 g NiO	59	44	7,15	4,4	14,3	74,5	9,11	
128	0,3 g NiO	109	50	2,42	2,42	3,24	91,0	8,66	320° wie 108 Tab. 13

<sup>1)</sup> Eventuell auch geringe Mengen einer Ni-P-Verbindung (phosphidisch) im Niederschlag (metallisch glänzende Blättchen).

solute Reinheit des Wasserstoffs von Phosphorwasserstoff ist ein Beweis, daß die Oxydation dieses Zwischenproduktes in Gegenwart von Nickelnitrat noch schneller erfolgt als die primäre Reaktion, und auch die Anteile phosphoriger Säure sind wesentlich geringer als ohne Anwendung des Katalysators, sie wird sogar auch noch bei 200° schnell oxydiert, wo ohne Kontakt eine Reaktion überhaupt nicht nachweisbar ist. In der größten Versuchszeit dieser Tabelle, 60 Minuten, tritt ohne Zusatz bei 200° überhaupt keine merkliche Reaktion ein.

Bei der in starkem Maße technischen Fragestellung dieser Arbeit galt die erste Frage naturgemäß der Menge.

#### d) Einfluß verschiedener Katalysatormengen auf die Umsatzgeschwindigkeit und die Anteile der Reaktionsteilnehmer im Reaktionsprodukt

Die Frage nach der erforderlichen Menge des Katalysators ist hier die nächstliegende, um so mehr als die besonders gut wirkenden Nitrate im Verlauf der Reaktion eine Zersetzung erleiden, die infolge Zerstörung ihres Säurebestandteiles einen Verlust bedeuten, der immer wieder ergänzt werden muß. In den Tabellen 12, 13 und 14 sind die Versuche 95—98, 104—113 und 126—128 bereits unter diesem Gesichtspunkte geordnet.

Es zeigt sich, daß unter den gegebenen Bedingungen etwa  $\frac{1}{132}$ — $\frac{1}{66}$  Mol Nickelnitrat auf 10 g Phosphor (d. i. rund das Molarverhältnis Zusatz: P = 1 : 40 bis 1 : 20, oder 45—90 g Nickel pro Kilogramm Phosphor, die wiedergewonnen werden, und rund 20 bis 40 g Nitratstickstoff pro Kilogramm Phosphor, die nur zum Teil als Ammoniak in der Phosphorsäure enthalten sind) die günstigsten Ergebnisse liefert. An Silbernitrat sind mindestens  $\frac{1}{40}$  Mol pro Mol Phosphor anzuwenden, was etwa 160 g wiedergewinnbarem Silber pro Kilogramm Phosphor entspricht, und ebenfalls etwa 20 g Nitratstickstoff pro Kilogramm Phosphor, wobei aber zu beachten ist, daß der Effekt dann noch sehr viel geringer ist als bei Anwendung von Nickel und sich mit Vergrößerung der Silbernitratmenge kaum steigern läßt.

Bevor zur Diskussion dieser Folgerungen übergegangen wird, seien eine Anzahl von Versuchen mit sehr kurzer Reaktionsdauer erwähnt, die über den Einfluß der Katalysatormenge auf das Mengenverhältnis der verschiedenen Reaktionszwischenprodukte während der Reaktion Auskunft geben sollten.



Tabelle 15

10 g roten P + 30 g H<sub>2</sub>O; Dauer 8 Min.; Autoklav 180 cm<sup>3</sup>; Metallbad 280°

Vers.- Nr.	Zusatz NiO %	Druck		% PH <sub>3</sub> im Abgas	P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	Bem.
		heiß	kalt					
129	0,1	156	73	Spur	0	73,0	27,0	
130	0,2	155	82	Spur	0	59,1	40,9	
131	1,0	200	101	Hauch	0	20,6	79,4	
132	5,0	200	90	0	0	5,4	94,6	

Ungeachtet der kurzen Reaktionsdauer war in keinem Falle Restphosphor oder Phosphorwasserstoff zu beobachten. Die Menge der phosphorigen Säure nimmt mit wachsender Menge des Katalysators stark ab bei entsprechender Zunahme des Anteils der Phosphorsäure.

Der Umstand, daß die Mengenoptima für den Zusatz von Nickelnitrat und Silbernitrat gleichen Stickstoffmengen entsprechen, ließ zunächst vermuten, daß das Nitration der Katalysator sei. Die Versuche mit freier Salpetersäure, Kaliumnitrat sprachen dagegen. Andererseits erwies sich der nach einem Versuch gesammelte Nickelniederschlag so gut wie völlig wirkungslos. Es hat demnach den Anschein, daß hier weder die Gegenwart des Nickels noch die des Nitration als solchem für den beobachteten Effekt ausreichend ist. Vielmehr ist das Nickel nur dann katalytisch wirksam, wenn es in eine neue Verbindung übergeht, z. B. aus Nickelnitrat oder Nickeloxyd in metallisches Nickel bzw. Nickelphosphid u. ä. Die katalytisch wirksame Form ist unter den Reaktionsbedingungen nicht lange beständig und geht entweder durch Vergiftung mit einem der Reaktionsteilnehmer oder durch Kristallisation in den unwirksamen Niederschlag über. Insofern liegt ein Sonderfall der Katalyse vor, der besonderer Versuche wert erscheint.

In Gegenwart der Katalysatoren verlaufen hier alle Reaktionen sauberer, außerdem sind die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer in einer für den Vergleich günstigen Weise verschoben. Es wird daher der Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der Kontaktmenge und einigen Versuchsfaktoren zugleich nochmals besonders betrachtet.

Eine Reihe von Versuchen mit einem Zusatz von 1% Nickeloxyd ist bereits weiter oben (Tabelle 2) als Beleg für den Einfluß der Reaktionsdauer auf den Fortgang der Reaktionen herangezogen worden. Für beide Reaktionen zeigt sich eine anfänglich sehr schnelle Reaktion, im weiteren Verlaufe wird nur der Phosphorwasserstoff

noch einigermaßen schnell, die phosphorige Säure dagegen nur äußerst langsam oxydiert.

Die in Versuchen ohne Katalysatoren gemachte Feststellung über die Verschiedenheit der Oxydationsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionsteilnehmer veranlaßte eine Versuchsreihe über den

e) Einfluß der Katalysatormenge bei verschiedenen Temperaturen.

Es wurde hierbei das weniger wirksame Nickeloxyd gewählt, und der Versuch jeweils nach ungefährem Aufhören des sichtbaren Druckanstiegs abgebrochen (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16  
Autoklavvolumen 180 cm<sup>3</sup>; Metallbad

Temp. in °C	Menge in g		Dauer	Druck		Im Reaktionsprod. %			Bemerkungen
	P	H <sub>2</sub> O		heiß	kalt	P <sub>PH<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>3</sub></sub>	P <sub>PO<sub>4</sub></sub>	
Ohne Zusätze									
280	10	30	5 Std.	171	88	5,7	28,1	66,2	
350	10	30	25 Min.	236	75	17,4	11,5	71,1	
400	5	15	15 „	118	47	9,4	12,1	78,5	
0,1 % NiO									
280	10	30	10 Min.	150	70	1,0	63,0	36,0	
350	10	30	10 „	235	72	16,5	20,0	63,5	
400	4	15	10 „	134	34	4,7	5,7	89,6	
1 % NiO									
280	10	30	60 Min.	190	82	0	26,6	74,4	} Autoklavvol. 0,56 Liter
300	30	90	10 „	230	100	3,7	15,7	80,6	
350	30	90	10 „	280	105	2,3	7,8	89,0	
5 % NiO									
175	10	30	150 Min.	76	50	0	17,5	44,5	Rest P 38,0%
200	10	30	90 „	117	71	0	14,5	75,0	Rest P 10,5%
250	10	30	8 „	170	78	0	11,5	88,5	
280	10	30	8 „	200	90	0	10,0	90,0	

Der Befund der Versuche ohne Katalysatoren wird hinsichtlich des Temperatureinflusses bestätigt; alle Reaktionen verlaufen mit steigender Temperatur schneller, am größten ist der Geschwindigkeitszuwachs bei der Oxydation der phosphorigen Säure, die aber immer noch die langsamste Reaktion bleibt. Für die Oxydation des Phosphorwasserstoffs ist das Nickel offenbar ein spezifischer Katalysator, allerdings sind relativ sehr große Mengen erforderlich, um sie zur schnellsten Reaktion des Gesamtvorganges zu machen. Bemerkenswert ist, daß bei 5% Nickelzusatz Phosphorwasserstoff auch bei ganz tiefen Temperaturen nicht mehr zu beobachten ist.

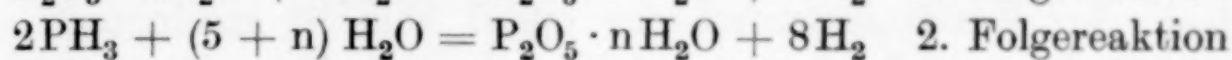
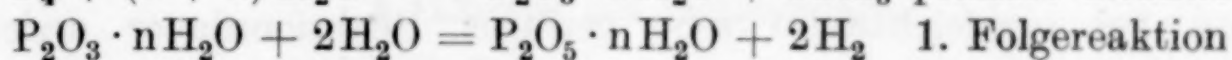
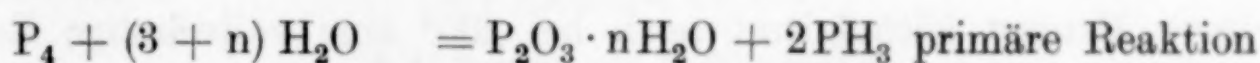


**Zusammenfassung**

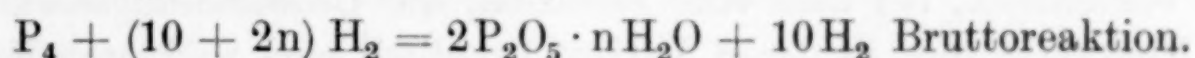
1. Es wurde gefunden, daß Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen unter Zwischenbildung von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure zu Phosphorsäure und Wasserstoff reagiert. Andere Zwischenprodukte konnten nicht festgestellt werden.

2. Beide Zwischenprodukte reagieren mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung zu Phosphorsäure.

3. Es wurde eine erste Vorstellung über den Reaktionsverlauf diskutiert, dessen Umschreibung bereits durch drei Gleichungen möglich ist:



Hinweise auf weitere Teilreaktionen wurde diskutiert. Bei hinreichend langer Reaktionsdauer liegen immer nur Phosphorsäure und Wasserstoff vor, gemäß der Gleichung:



4. Im Temperaturgebiet von 175—420° und im Druckgebiet von 20—530 Atm. wurde die Abhängigkeit des Reaktionsablaufs von verschiedenen Variablen untersucht.

a) Die Druckanwendung bewirkt ein ständiges Fortschreiten der Reaktion, das, mag es noch so gering sein, stets in einer Annäherung an den Endzustand Phosphorsäure und Wasserstoff besteht.

b) Die Reaktionsdauer ist in erster Linie abhängig von der Temperatur. Die Geschwindigkeit aller Reaktionen, der Gesamtreaktion wie der Teilreaktionen, wächst mit steigender Temperatur; Gleichgewichtsgrenzen wurden nicht festgestellt. Für die Oxydation der phosphorigen Säure ohne Katalysatoren sind Temperaturen oberhalb 280° erforderlich.

c) Überschüssige Mengen Wasser hemmen den Umsatz, und zwar sowohl die primäre Umsetzung wie auch die Folgereaktionen.

5. Ohne Gegenwart von Katalysatoren ist die primäre Umsetzung des Phosphors mit Wasser die schnellste Reaktion.

6. Versuche zur Oxydation der Zwischenprodukte phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff bestätigten die obigen Folgerungen und zeigten ferner, daß die Gegenwart von komprimiertem Wasserstoff beide Folgereaktionen beschleunigt.

7. Auch der Gesamtumsatz wird daher durch zusätzlichen komprimierten Wasserstoff beschleunigt, wenn dafür gesorgt ist, daß er mit elementarem Phosphor nicht in Berührung kommt.

8. Bei der Suche nach Katalysatoren zeigten sich freie Alkalien, Alkalisalze und freie Säuren praktisch ohne direkten Einfluß. Wesentlich ist die Feststellung, daß Phosphorsäure und phosphorige Säure deutlich hemmend sind.

9. Dagegen zeigten einige Metallverbindungen, insbesondere des Nickels und Kobalts, aber auch des Silbers, Kupfers und Eisens, einen ausgezeichneten katalytischen Effekt.

10. In einer Reihe von Versuchen wurde die Wirkungsweise von Nickelkatalysatoren besonders untersucht. Es konnte in Gegenwart geringer Mengen Nickelnitrat noch bei 200° eine vollständige Reaktion bei vergleichsweise sehr geringer Reaktionsdauer erzielt werden.

11. Die erwähnten Katalysatoren, insbesondere die Nickelkontakte, sind in ihrer wirksamen Form unter den Reaktionsbedingungen offenbar nicht beständig. Es scheint ein Sonderfall der Katalyse vorzuliegen, bei dem eine Reaktion, die Umwandlungsreaktion des Kontaktstoffes, in deren Verlauf eventuell eine wirksame Form auftritt, eine andere Reaktion katalysiert.

12. In Vorversuchen wurde gefunden, daß auch freier Sauerstoff (Luft) als zusätzliches Agens für die Oxydation von Phosphorwasserstoff und phosphorige Säure Anwendung finden kann.

***Chicago, U.S.A. und Berlin, im August 1933.***

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1933.



## Zur Chemie des Kalkstickstoffs. IV.

# Die Azotierungsgleichgewichte der Erdalkalicarbonate mit Ammoniak und der Erdalkalioxyde mit Blausäure

Von H. HEINRICH FRANCK und HELENE BANK<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

### A. Literatur und Problemstellung

Neuerdings ist eine Reihe von Patentschriften<sup>2)</sup> von N. CARO und A. R. FRANK<sup>3)</sup> bzw. der Stickstoffwerke G. m. b. H. Berlin bekannt geworden, die ein neues Ammoniakbindungsverfahren an Kalk beschreiben, und aus denen zunächst hervorgeht, daß die altbekannte und lange ausgeführte Kalkstickstoffverseifungsreaktion zu Ammoniak umkehrbar ist:



Die Feststellung der Umkehrbarkeit dieser Reaktion ist erst durch diese Veröffentlichung gesichert. In einer Patentschrift der Gold-Silberscheideanstalt<sup>4)</sup> wird zwar schon früher die Entstehung von Bariumcyanamid und Bleicyanamid durch Behandlung der Carbonate mit Ammoniak beschrieben, doch hat diese Angabe weder technisch noch wissenschaftlich je Beachtung gefunden. FRANCK und NEUBNER<sup>5)</sup> haben dann 1925 fast reines Bariumcyanid durch Überleiten von Ammoniak über Bariumcarbonat dargestellt und günstige Reaktionsbedingungen festgelegt. In ganz ähnlicher Weise hat RAITZYNE<sup>6)</sup>, später als CARO und FRANK und FRANCK und HEIMANN (vgl. die obigen Patentschriften) aus Calciumcarbonat und Ammoniak neben Ammoniumcarbonat Calciumcyanamid bekommen.

<sup>1)</sup> Dr.-Ing.-Dissertation von H. BANK, T. H. Berlin 1929.

<sup>2)</sup> D. R. P. 467479; E. P. 279419, 279420, 279431, 279811, 279812, 281610, 281611, 286282.

<sup>3)</sup> Miterfinder H. H. FRANCK u. H. HEIMANN.

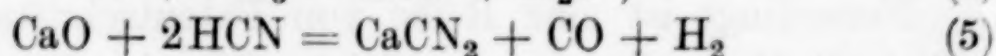
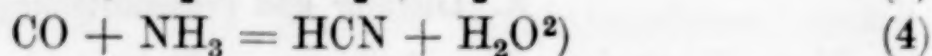
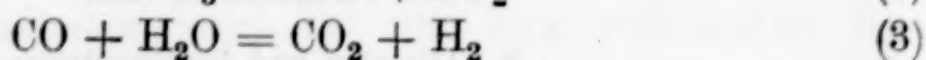
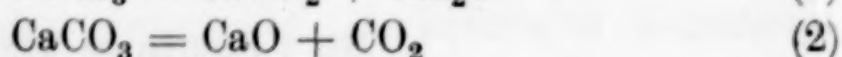
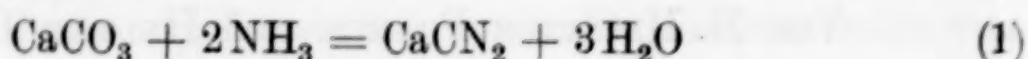
<sup>4)</sup> D. R. P. 139456.

<sup>5)</sup> Dissertation NEUBNER, T. H. Berlin 1927.

<sup>6)</sup> J. RAITZYNE, F. P. 628303.

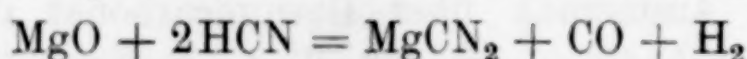
Für die vorliegende Arbeit ergab sich zunächst die Aufgabe, die von FRANCK und FREITAG<sup>1)</sup> bestimmten Verseifungsgleichgewichte der Erdalkalicyanamide von der Azotierungsseite her nachzuprüfen. Es sei vorweggenommen, daß ihre Messungen voll bestätigt werden konnten.

In den obenerwähnten Patenten der Stickstoffwerke G. m. b. H. erfolgt aber die Azotierung der Carbonate nicht mit Ammoniak allein, sondern vorzugsweise unter Zumischung von Kohlenoxyd. Dieser Zusatz macht das System kompliziert, da folgende Reaktionen nebeneinander herlaufen:



In der vorliegenden Arbeit werden das Gleichgewicht (1) von der Azotierungsseite, das Gleichgewicht (5) von beiden Seiten bestimmt, da die Gleichgewichtslage der anderen Reaktionen durch frühere Untersuchungen hinreichend bekannt ist. Nach Ermittlung der Gleichgewichtslage der Reaktion (5), die von FRANCK und HEIMANN<sup>3)</sup> aufgefunden worden ist, ist die Möglichkeit gegeben, wenigstens rechnerisch an das kombinierte System heranzukommen. Diese Rechnung ist in der vorliegenden Arbeit nicht wiedergegeben worden, da ihr theoretisch nur eine sehr anfechtbare Zuverlässigkeit zukommt.

Aus der Patentliteratur<sup>4)</sup> ist ferner bekannt, daß Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumcyanamid gute Blausäurekontakte sind, und das legte die Vermutung nahe, daß hierbei die Reaktion:



von Bedeutung ist. Deshalb ist auch dieses Gleichgewicht von beiden Seiten gemessen worden.

#### B. Berechnung der Gleichgewichte nach der Nernst'schen Näherungsformel

Die Berechnung der Azotierungsgleichgewichte der Erdalkalicarbonate mit Ammoniak ergab unter Bestätigung der Berechnung

<sup>1)</sup> H. H. FRANCK u. C. FREITAG, Z. Elektrochem. 38 (1932), 240.

<sup>2)</sup> Dissertation W. SCHULTZE, T. H. Berlin 1928.

<sup>3)</sup> H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, D.R.P. 417018, 481790; Z. angew. Chem. 44 (1931), 372.

<sup>4)</sup> E. P. 282379.



der Verseifungsgleichgewichte der Erdalkalicyanamide  $\log K_p$ -Werte, die in Fig. 1 wiedergegeben sind.

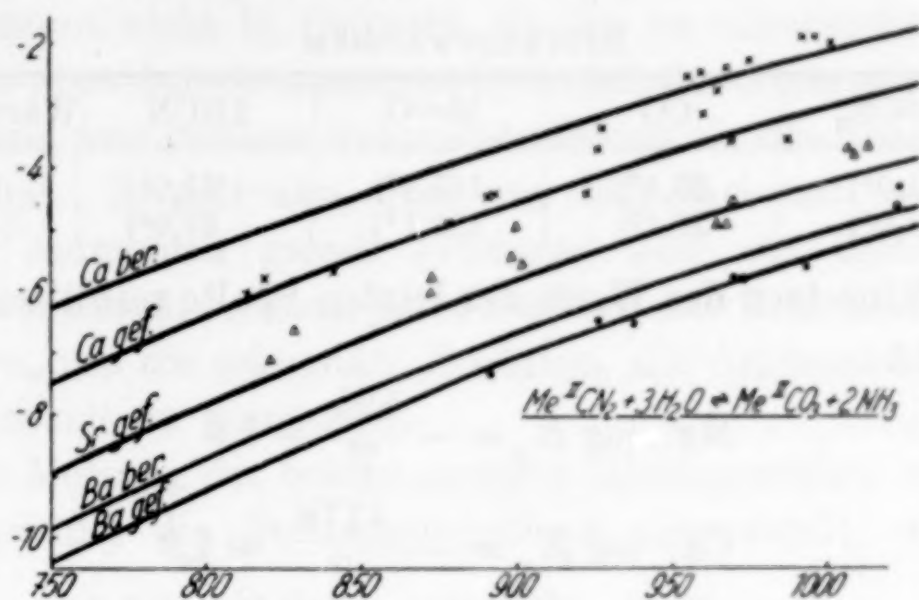
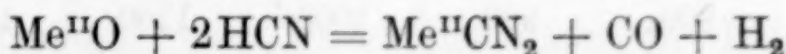


Fig. 1

Für das Azotierungsgleichgewicht mit Blausäure:



ergibt sich in der Form des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCN}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}}.$$

Das Gleichgewicht läßt sich mittels der NERNST'schen Näherungsformel rechnerisch erfassen:

$$\log K_p = \frac{-W}{4,571 \cdot T} + \Delta n \cdot 1,571 \cdot T + \Sigma i.$$

Im vorliegenden Falle ist, wie aus obiger Gleichung hervorgeht

$$\Delta n = 0$$

zu setzen.

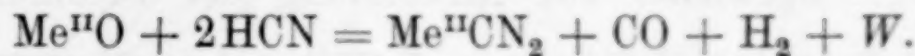
Für die Summe der konventionellen chemischen Konstanten ergibt sich:

$$i = -3,5^1) - 1,6^2) + 2 \cdot 3,5^3) = 1,9.$$

Durch Einsetzen folgt:

$$\log K_p = -\frac{W}{4,571 \cdot T} + 1,9.$$

Verschieden ist demnach für die beiden Erdalkalien nur die Wärmetönung  $W$ , und man erhält im einzelnen folgendes:



<sup>1)</sup> W. NERNST, Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes. 2. Aufl. S. 112.

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Vgl. H. H. FRANCK u. H. HEIMANN, l. c.

Die Wärmetönung  $W$  ergibt sich aus den Bildungswärmen der Reaktionsteilnehmer wie folgt:

Bildungswärmen					
	$\text{Me}^{\text{II}}\text{CN}_2$	$\text{CO}$	$\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$	$2\text{HCN}$	Wärmetönung $W$
Mg	61,0 <sup>1)</sup>	26,4 <sup>2)</sup>	145,8 <sup>3)</sup>	− 61,0 <sup>4)</sup>	+ 2400 kal
Ca	84,0 <sup>1)</sup>	26,4 <sup>2)</sup>	152,1 <sup>5)</sup>	− 61,0 <sup>4)</sup>	+ 19100 „

Durch Einsetzen der Werte der letzten Spalte resultieren folgende Gleichungen:

$$\text{Mg: } \log K_p = - \frac{525}{T} + 1,9$$

$$\text{Ca: } \log K_p = - \frac{4178}{T} + 1,9$$

und ausgewertet:

Tabelle 1

$\log K_p$							
$T$ abs.	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Mg	+ 1,15	+ 1,24	+ 1,31	+ 1,37	+ 1,42	+ 1,46	+ 1,50
Ca	− 4,02	− 3,32	− 2,74	− 2,28	− 1,90	− 1,58	− 1,31

Die graphische Darstellung der Funktionen gibt Fig. 2.

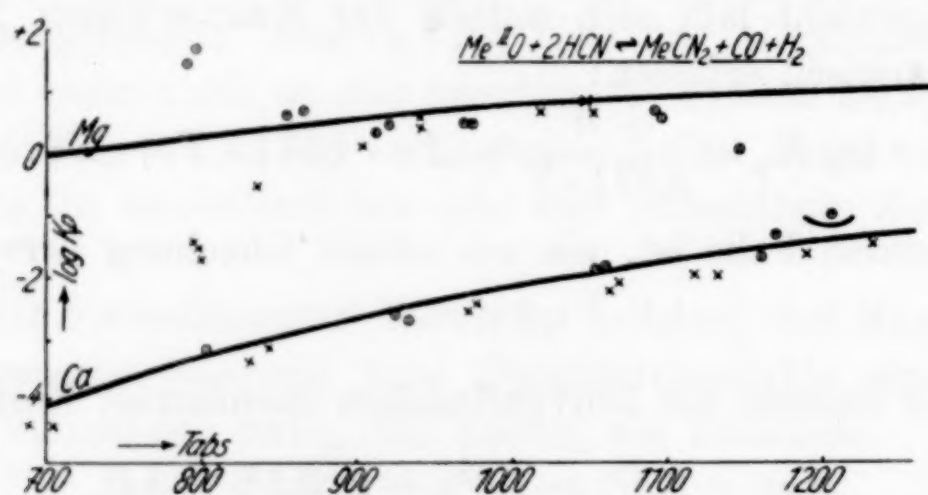


Fig. 2

### C. Bestimmung der Gleichgewichte

#### 1. Versuchsmethodik

Aus den gleichen Überlegungen, die bei der Bestimmung der Verseifungsgleichgewichte zur Anwendung der Strömungsmethode

<sup>1)</sup> H. H. FRANCK u. F. HOCHWALD, Z. Elektrochem. **31** (1925), 581.

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Erg. 1927.

<sup>3)</sup> I. E. MOOSE u. W. PARR, Journ. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 2656.

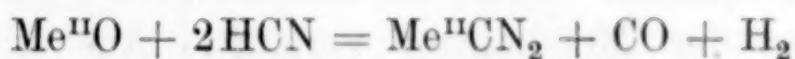
<sup>4)</sup> R. BADGER, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, (1924) 2171.

<sup>5)</sup> A. GUNTZ u. F. BENOIT, Ann. chim. phys. **9** (1923), 20.



führten, wurde diese Methode auch für die Messung der Azotierungsgleichgewichte beibehalten. Die Anwendung einer manometrischen Methode kommt nicht in Betracht, da der im untersuchten Temperaturbereich etwa bereits einsetzende Zerfall des Ammoniaks in seine Elemente eine weit größere Volumenänderung als die Reaktion selbst zur Folge hat. Es galt also, dem mit dem Carbonat zur Reaktion gebrachten Ammoniak gerade genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zu lassen, es dann jedoch schnell aus dem Reaktionsraum zu entfernen, um die sekundäre Reaktion, die Ammoniakzersetzung, nach Möglichkeit zu vermeiden.

Bei der Messung der beiden anderen Gleichgewichte wurde ebenfalls zweckmäßig die Strömungsmethode angewandt, da die Reaktion:



ohne Änderung der Molekühlzahl und damit des Volumens verläuft, so daß die manometrische Methode ausscheidet. Eine Abschreckung des ganzen Systems kam gleichfalls nicht in Betracht, da die Bestandteile des Gleichgewichtsgases mit dem Bodenkörper bei tiefen Temperaturen andere Reaktionen eingehen.

Es wurde ferner die Anwendung von Stickstoff als Trägergas auch für die Bestimmung der Azotierungsgleichgewichte beibehalten, weil der Vakuumeffekt für die Azotierung zahlenmäßig günstig ist.

Die Absorption des Gleichgewichtsgases erfolgte in kleinen Gefäßen, die mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd beschickt wurden. Nach Wägung der Gesamtaborption und Destillation des Ammoniaks ergab sich das Wasser aus der Differenz.

Im anderen Falle diene der Stickstoffstrom als Trägergas für die Blausäure, die in einem Wasserbad von Zimmertemperatur bzw. in einem Kältebad stand, und durch Änderung der Temperatur des Bades und Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs konnte die gewünschte Menge Blausäure mit dem Oxyd zur Reaktion gebracht werden.

Die Blausäure wurde in den gleichen Absorptionsgefäßen in etwa 15%iger Natronlauge absorbiert, Kohlenoxyd und Wasserstoff in einer anschließenden Gasbürette gasanalytisch bestimmt.

## 2. Berechnung des $\log K_p$ aus den Partialdrucken

Die Berechnung des  $\log K_p$  der Azotierungsgleichgewichte der Carbonate mit Ammoniak wurde aus der Arbeit von FRANCK und FREITAG übernommen:

$$\log K_p = \log \frac{17^2 \cdot 24b^3}{18^3 \cdot a^2 \left( \frac{vt}{60} + \frac{24a}{17} + \frac{24b}{18} \right)},$$

wobei

$$a = \text{mg NH}_3$$

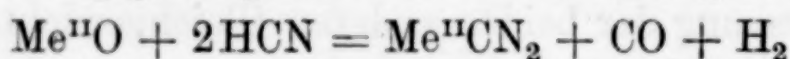
$$b = \text{mg H}_2\text{O}$$

$$v = \text{N}_2\text{-Geschwindigkeit in cm}^3/\text{Stunden}$$

$$t = \text{Versuchsdauer in Minuten}$$

bedeuten.

Das Azotierungsgleichgewicht der Erdalkalioxyde mit Blausäure



ist vom Gesamtvolumen bzw. vom Gesamtdruck unabhängig, da es ohne Änderung der Molekühlzahl verläuft. Aus diesem Grunde brauchte der Stickstoff, der als Trägergas für die Blausäure in Anwendung kam, bei der Berechnung des  $\log K_p$  nicht in Betracht gezogen werden.

Es bedeuten:

$$a = \text{cm}^3 \text{HCN}$$

$$b = \text{cm}^3 \text{H}_2$$

$$c = \text{cm}^3 \text{CO}$$

$$\text{Gesamtabgas } A = a + b + c$$

$$p_{\text{HCN}} = \frac{a}{a + b + c}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{b}{a + b + c}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{c}{a + b + c}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt:

$$\log K_p = \log \frac{b \cdot c}{a^2}.$$

### 3. Das Azotierungsgleichgewicht des Calciumcarbonats

Für die Messungen wurde reines gefälltes Calciumcarbonat benutzt, das aus später angegebenen Gründen mit etwas Calciumcyanamid gemischt und mit Quarzsplittern versetzt wurde, um die Beschickung aufzulockern und ein Zusammenbacken bei höherer Temperatur zu verhindern. An das Ende der Beschickung wurde eine 1–2 cm lange Schicht nur mit Quarzsplittern angefüllt, um ein Verstopfen der Kapillare zu vermeiden.



Die Versuchsdauer betrug bei höherer Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei tieferer Temperatur  $\frac{3}{4}$  bis eine Stunde. Auch hier bestätigt sich, wie bei der Messung der Verseifungsgleichgewichte, die Beobachtung, daß eine Beschickung, mit der bereits Messungen bei Temperaturen über  $700^{\circ}\text{C}$  gemacht worden waren, bei tieferen Temperaturen keine übereinstimmenden Resultate mehr gab. Es wurden daher, auch bei den anderen Azotierungsgleichgewichten, zuerst die Messungen bei tiefen Temperaturen ausgeführt.

Die Messungen wurden nach dem oben angegebenen Ausdruck für  $\log K_p$  ausgewertet:

Tabelle 2

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
813	— 6,09	927	— 3,75	968	— 3,61
819	— 5,85	928	— 3,38	975	— 2,33
841	— 5,70	956	— 2,60	986	— 2,83
878	— 4,94	959	— 3,21	992	— 1,97
891	— 4,50	960	— 2,25	996	— 1,97
892	— 4,48	964	— 2,80	1001	— 2,03
923	— 4,45	968	— 2,47		

In Fig. 1 sind diese Werte in ein Koordinatensystem neben die berechnete bzw. die aus der Messung der Verseifungsgleichgewichte sich ergebende Kurve eingetragen. Es ergibt sich das gleiche Bild wie bei der Bestimmung der Verseifungsgleichgewichte. Im Temperaturgebiet von  $800\text{--}900^{\circ}\text{abs.}$  liegen die Punkte auf der durch die Zahlen von FRANCK-HEIMANN und FRANCK-FREITAG erhärteten Kurve, während sie oberhalb  $930^{\circ}\text{abs.}$  kontinuierlich in die nach der NERNST'schen Näherungsformel berechnete Kurve übergehen. Die Gründe für diesen abweichenden Verlauf sind in der Arbeit von H. H. FRANCK und C. FREITAG eingehend erörtert worden und gelten auch für das Azotierungsgleichgewicht. Es handelt sich um eine katalytische Zersetzung des Ammoniaks, die sich bei höheren Temperaturen störend bemerkbar macht. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das durch die beginnende Dissoziation aus Calciumcarbonat entstehende Kohlendioxyd mit dem Ammoniak reagiert. Die starke Abscheidung von Ammoniumcarbonatkristallen im Absorptionsgefäß, die oberhalb  $950^{\circ}\text{abs.}$  beobachtet wurde, spricht für die Richtigkeit dieser Annahme.

Zu der bereits obenerwähnten Maßnahme, das Carbonat stets, auch bei den anderen Azotierungsgleichgewichten, mit etwas Cyanamid zu mischen, führte die Beobachtung, daß bei Verwendung reinen

Carbonats stets zu viel Wasser gefunden wurde. Es ist dies nur so zu erklären, daß durch eine Zersetzung des Ammoniaks nach der Umsetzung, also am Ende des Reaktionsraumes, zu viel Wasser im Verhältnis zu Ammoniak im Gleichgewichtsgas enthalten war, ohne daß anwesendes Calciumcyanamid die Möglichkeit einer Nacheinstellung gab. Man könnte auch annehmen, daß der durch den Zerfall des Ammoniaks entstehende Wasserstoff und das durch die Dissoziation des Calciumcarbonats vorhandene Kohlendioxyd unter Wasserbildung miteinander reagieren, ohne daß das gemessene Gleichgewicht dieser Verschiebung folgen kann, was einen doppelten Fehler hinsichtlich des verschwindenden Ammoniaks und des zu viel entstehenden Wassers ausmacht.

#### 4. Das Azotierungsgleichgewicht des Strontiumcarbonats

Zur Verwendung gelangte auch hier reines pulveriges Strontiumcarbonat. Die Versuchsdauer betrug ebenfalls bei hohen Temperaturen  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei tiefen  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde. Im übrigen erfolgten die Messungen wie beim Calciumcarbonat. Sie boten insofern einige Schwierigkeiten, als die Einstellung des Gleichgewichtes längere Zeit in Anspruch nahm als bei der Bestimmung der anderen Gleichgewichte. Die spezielle Ursache konnte nicht festgestellt werden. In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengestellt, nachdem zahlreiche Punkte ausschieden, bei denen es zweifelhaft erschien, ob sich das Gleichgewicht vollkommen eingestellt hatte.

Tabelle 3

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
820	— 7,17	900	— 4,99	970	— 4,95
828	— 6,66	902	— 5,60	1007	— 3,77
873	— 6,07	965	— 4,96	1008	— 3,82
873	— 5,78	967	— 4,96	1013	— 3,69
899	— 5,43				

Ihre graphische Darstellung zeigt Fig. 1.

Oberhalb  $1000^{\circ}$  abs. fallen auch hier, ebenso wie bei der Messung der Verseifungsgleichgewichte festgestellt worden war, die Punkte aus dem Kurvenzug heraus. Als Grund ist hier wohl lediglich der Zerfall des Ammoniaks anzunehmen.

#### 5. Das Azotierungsgleichgewicht des Bariumcarbonats

Die Beschickung erfolgte in der gleichen Weise wie beim Calciumcarbonat und Strontiumcarbonat mit reinem pulverigem Barium-



carbonat. Die Versuchsdauer betrug bei hohen Temperaturen eine Stunde, bei tiefen  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. Die Messungen verliefen hier am glattesten, trotzdem infolge der großen  $\log K_p$ -Werte die prinzipiell ungenaue Bestimmung des Wassers durch Differenz stark ins Gewicht fiel und eine sehr genaue Einhaltung der gleichen Bedingungen bei der Bestimmung der Gesamtaborption durch Wägung notwendig machte.

Die folgende Tabelle gibt die gefundenen  $\log K_p$ -Werte, deren graphische Darstellung Fig. 1 zeigt.

Tabelle 4

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
891	— 7,35	973	— 5,86	1022	— 4,72
927	— 6,55	993	— 5,47	1023	— 4,34
938	— 6,56	994	— 5,65	1054	— 3,96
971	— 5,86				

#### 6. Das Gleichgewicht: $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$

Für die Ausführung der Versuche wurde aus gepulvertem Calciumcarbonat und Ammoniak + Kohlenoxyd ein etwa 84%iges Calciumcyanamid hergestellt. Wie bei der Messung der Azotierungsgleichgewichte der Erdalkalicarbonate mit Ammoniak wurde auch für diese Versuche das Präparat mit Quarzsplittern gemischt, und die Beschickung erfolgte in der gleichen Weise, wie bei der Beschreibung der Messungen am Calciumcarbonat angegeben ist. Die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs variierte zwischen 40 und 80 cm<sup>3</sup>/Stunden. Dieselbe Strömungsgeschwindigkeit wurde für die Blausäure durch Einstellen des Gefäßes in ein Wasserbad von 20—25° C und Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägerstickstoffs auf 10—20 cm<sup>3</sup>/Stunde erreicht. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde.

Von besonderer Wichtigkeit war es, daß das Calciumoxyd, das zur Bestimmung des Gleichgewichtes von der HCN-Seite verwandt wurde, vollständig von Wasser befreit wurde, und zwar nicht nur von der anhaftenden Feuchtigkeit, sondern vor allen Dingen vom hydroxydisch gebundenen Wasser, das beim Calciumoxyd bei etwa 650° C, beim Magnesiumoxyd bei etwa 550° C entweicht. Andernfalls tritt bei diesen Temperaturen eine Verseifung der Blausäure ein.

FRANCK und HEIMANN haben diese Reaktion unabhängig von dem in der Einleitung erwähnten Zusammenhang als ersten Weg zur Darstellung eines chemisch reinen Calciumcyanamids gefunden

und aus den zwischen 900 und 1170° abs. ermittelten  $\log K_p$ -Werten die konventionelle Konstante der Blausäure zu 3,5 bestimmt.

Zur besseren Fundierung wurde die Messung des Gleichgewichtes über das Temperaturgebiet von 700—1200° abs. ausgedehnt und lieferte von der Cyanamidseite folgende Werte:

Tabelle 5

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
690	— 4,42	972	— 2,53	1118	— 1,98
703	— 4,42	977	— 2,46	1133	— 2,01
830	— 3,38	1063	— 2,24	1190	— 1,65
843	— 3,13	1069	— 2,11	1233	— 1,44

Die  $\log K_p$ -Werte aus den Messungen von der Blausäureseite sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 6

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
803	— 3,21	1056	— 1,92	1162	— 1,27
925	— 2,65	1060	— 1,92	1171	— 1,38
933	— 2,69				

Trägt man die Werte aus Tabelle 5 und 6 in ein Koordinatensystem neben die mit der FRANCK-HEIMANN'schen Konstanten nach der NERNST'schen Näherungsformel berechneten Kurve, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung sowohl zwischen den Werten der Blausäureseite und denen der Kohlenoxyd-Wasserstoffseite als auch mit den berechneten  $\log K_p$ -Werten. Unterhalb 800° abs. läßt sich das Gleichgewicht von der Blausäureseite mit der hier benutzten Apparatur nicht mehr erreichen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird.

#### 7. Das Gleichgewicht: $\text{MgO} + 2\text{HCN} = \text{MgCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$

Ein etwa 81%iges Magnesiumcyanamid wurde durch Überleiten von Blausäure über Magnesiumoxyd bei 780° C erhalten. Die Beschickung erfolgte in der üblichen Weise. Die Versuchsdauer betrug bei tiefen Temperaturen 1—1½ Stunden, bei höheren Temperaturen ¾—1 Stunde. Die Gasgeschwindigkeit variierte zwischen 40 und 80 cm³/Stunde. Bei der Bestimmung des Gleichgewichtes von der linken Seite betrug die größte Strömungsgeschwindigkeit der Blausäure 50 cm³/Stunde. Sie wurde durch Abkühlen der Blausäure auf



0° C durch Eis und Einstellen des Stickstoffstromes auf 50 cm<sup>3</sup>/Stunde erreicht.

Auch diese Reaktion ist von FRANCK und HEIMANN gefunden worden, die hier ebenfalls die  $\log K_p$ -Werte im Temperaturintervall zwischen 900 und 1100° abs. untersuchten. Auf eine Berechnung der konventionellen chemischen Konstanten der Blausäure aus diesen Werten wurde jedoch verzichtet, da die Wärmetönung dieser Reaktion zu unsicher ist. Unter den gleichen Gesichtspunkten wie bei der vorigen Reaktion wurde hier über ein größeres Temperaturgebiet gemessen, wobei von der Cyanamidseite folgende  $\log K_p$ -Werte resultierten:

Tabelle 7

$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
795	− 1,52	903	+ 0,68	1018	+ 0,67
798	− 1,58	940	+ 0,47	1047	+ 0,78
800	− 1,70	940	+ 0,53	1050	+ 0,70
836	− 0,56				

Die  $\log K_p$ -Werte aus den Messungen von der Blausäureseite sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 8

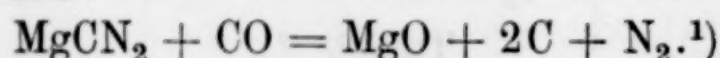
$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$	$T$	$\log K_p$
791	+ 1,43	914	+ 0,34	1092	+ 0,67
795	+ 1,63	920	+ 0,45	1095	+ 0,55
857	+ 0,61	971	+ 0,43	1148	+ 0,08
865	+ 0,66	975	+ 0,46	1209	+ 1,06

In Fig. 2 sind die  $\log K_p$ -Werte aus Tabelle 7 und 8 in ein Koordinatensystem eingetragen. Im Temperaturgebiet von 914 bis 1150° abs. ist ebenfalls die Übereinstimmung der von der Blausäureseite ermittelten Punkte mit den von der Kohlenoxyd-Wasserstoffseite sehr gut, so daß die Messungen dieses Temperaturintervalls als gesichert betrachtet werden können. Unterhalb 900° abs. ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß trotz minimaler Strömungsgeschwindigkeit eine Einstellung des Gleichgewichts nicht zu erzielen war. Von der linken Seite des Gleichgewichtes ausgehend verließ ein Teil der Blausäure den Reaktionsraum, ohne zur Gleichgewichtseinstellung gelangt zu sein. Infolgedessen wird in dem Bruch:

$$\log \frac{p_{\text{HCN}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}}$$

der Zähler zu groß im Vergleich zum Nenner und daher die  $\log K_p$ -Werte absolut genommen zu groß mit positiven Vorzeichen. Bei der Messung des Gleichgewichtes von der Kohlenoxyd-Wasserstoffseite

ist die Abweichung der Kurve entsprechend umgekehrt. Kohlenoxyd und Wasserstoff streichen über das Magnesiumcyanamid, ohne daß alles zur Reaktion gebracht wird. Der Nenner wird unverhältnismäßig groß und die  $\log K_p$ -Werte, aber mit negativen Vorzeichen, ebenfalls. Oberhalb 1100° abs. biegt die Kurve ab. Da eine erhebliche Verminderung bzw. oberhalb 1200° abs. ein beinahe vollständiges Verschwinden des Kohlenoxyds im Abgas und statt dessen das Auftreten von Stickstoff festgestellt wurde, ist anzunehmen, daß Kohlenoxyd bei 1100° abs. mit Magnesiumcyanamid zu reagieren beginnt, etwa nach:



Als Beweis für diesen Reaktionsverlauf läßt sich die Beobachtung anführen, daß nach den Versuchen bei hohen Temperaturen eine vollkommene Schwärzung des Präparates durch Kohleabscheidung stattgefunden hatte.

Auch beim Calcium findet diese sekundäre Reaktion statt, doch tritt sie bei den Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht hier bestimmt wurde, noch nicht so sehr in Erscheinung, als daß die  $\log K_p$ -Werte dadurch verschoben wurden.

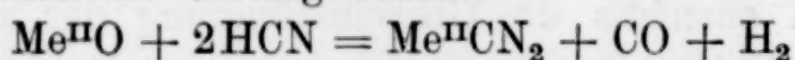
#### Zusammenfassung

1. Es wurden die Gleichgewichte:



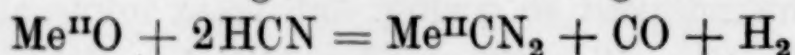
für Calcium, Strontium und Barium von der Azotierseite gemessen und die von H. H. FRANCK und C. FREITAG von der Verseifungsseite gefundenen Werte bestätigt.

2. Es wurden die Gleichgewichte:



für Calcium und Magnesium von beiden Seiten gemessen und gut übereinstimmende Werte gefunden.

3. Es wurde aus den gefundenen Gleichgewichten:



in Übereinstimmung mit dem FRANCK-HEIMANN'schen Wert die konventionelle chemische Konstante der Blausäure zu

$$i = 3,5$$

ermittelt.

<sup>1)</sup> E. RUDOLPHY, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 170; H. H. FRANCK u. B. MEPPEN, Z. angew. Chem. **43** (1930), 726.

**Berlin-Charlottenburg**, Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A. G.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1933.



